Versuch einer Bestimmung des Hydratationsgrades von Salzen in konzentrierten Lösungen.

Inauguraldissertation

zur

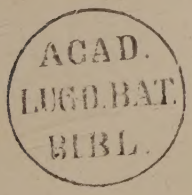
Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg im Breisgau



von

Carl Milchsack
aus Cöln a/Rh.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg
1914.

Dekan: Prof. Dr. HEFFTER.

Referent: Prof. Dr. GATTERMANN.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Meiner Mutter.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 7

I. Eine Methode zur Bestimmung des Dissoziationsgrades gelöster Additionsverbindungen aus dem Verlaufe der Löslichkeitskurve. 9

II. Berechnung des Dissoziationsgrades und der Gesamtschmelzwärme einiger Verbindungen 17

a) Organische Additionsverbindungen 17

1. Verbindung Anilin-Phenol 17
2. Verbindung Phenol-Pikrinsäure 19
3. Verbindung Anilin-p-Kresol 21

b) Hydrate 22

1. Magnesiumnitrat 24
2. Mangannitrat 25
3. Zinknitrat 26
4. Kobaltnitrat 27
5. Nickelnitrat 28
6. Kupfernitrat 28
7. Cadmiumnitrat 29

III. Kalorimetrische Bestimmung der Schmelzwärme einzelner Hydrate. 34

Eichung des Kalorimeters 38

Bestimmung der latenten Schmelzwärme einzelner Hydrate . . 38

1. Magnesiumchlorid, $MgCl_2 . 6H_2O$ 38
2. Nickelnitrat, $Ni(NO_3)_2 . 6H_2O$ 40
3. Kobaltnitrat, $Co(NO_3)_2 . 6H_2O$ 40
4. Mangannitrat, $Mn(NO_3)_2 . 6H_2O$ 41
5. Zinknitrat, $Zn(NO_3)_2 . 6H_2O$ 42
6. Cadmiumnitrat, $Cd(NO_3)_2 . 4H_2O$ 42
7. Magnesiumnitrat, $Mg(NO_3)_2 . 6H_2O$ 43
8. Kupfernitrat, $Cu(NO_3)_2 . 6H_2O$ 43

Zusammenfassung 46

Einleitung.

Die Untersuchungen der letzten Jahre haben zu der Erkenntnis geführt, daß der Lösungsvorgang in den meisten Fällen, wenn nicht immer, mit einer Vereinigung des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel zu sogenannten Solvaten, in wässerigen Lösungen also zu Hydraten verknüpft ist.[1] In Salzlösungen, in denen noch die elektrolytische Dissoziation zu berücksichtigen ist, hätte man dann zwei Arten von Hydraten zu unterscheiden: die Ionenhydrate und die Molhydrate. In verdünnten Lösungen, in denen die elektrolytische Dissoziation überwiegt, wird die Zahl der vorhandenen Ionenhydrate die Zahl der Molhydrate bei weitem übertreffen. In konzentrierten Lösungen aber, in denen die elektrolytische Dissoziation zurücktritt, wird die Zahl der Molhydrate vorherrschen. Daher eignen sich die verdünnten Lösungen zum Studium der Ionenhydratation, die konzentrierten zu dem der Molhydratation.

Vorliegende Arbeit beschäftigt sich nur mit der letzteren, und zwar besonders mit der Frage, bis zu welchem Grade die undissoziierten Salze in wässeriger Lösung hydratisiert sind, und welche Hydrate in gesättigten Lösungen mit dem als Bodenkörper vorhandenen Hydrat im Gleichgewicht sind.

Lange Zeit war man im Zweifel darüber, ob überhaupt die gleichen Hydrate, die sich in kristallinischer Form aus der gesättigten Lösung abscheiden, auch schon als Molekülkomplexe in der Lösung vorhanden sind. Der noch jetzt viel gebrauchte Ausdruck „Kristallwasser“ lehrt, daß die allgemeine Ansicht dahin ging, daß nur der Kristall, also das Salz in fester Form, das Wasser gebunden hat. Neuere Untersuchungen, besonders von Werner,[2] haben aber gezeigt, daß von Verbindungen gewisser Schwermetalle,

---

[1] Nernst, Theoretische Chemie 1913, 7. Aufl., S. 410.

[2] Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 3. Aufl., Braunschweig 1913, F. Vieweg & Sohn.

besonders Kobalt, Nickel und Chrom, die sich aus ammoniakalischer Lösung mit einem Gehalt von meist 6 Molekülen „Kristallammoniak" abscheiden, die gleichen Komplexe schon in der Lösung als „Ammoniakate" vorhanden sind. Das gleiche gilt auch für Verbindungen, bei denen ein Teil des Kristallammoniaks durch Kristallwasser ersetzt ist und schließlich auch für die reinen Hydrate, die gar kein Kristallammoniak sondern nur noch Kristallwasser enthalten.

Aus dem Zustandsdiagramm Salz-Wasser, wie es z. B. von VAN'T HOFF und MEYERHOFFER für das Magnesiumchlorid,[1] von ROOZEBOOM für Eisenchlorid[2] und Calciumchlorid[3] aufgestellt worden ist, kann man ersehen, welches Hydrat bei einer gegebenen Temperatur als Bodenkörper mit der gesättigten Lösung beständig ist. Derartige Diagramme, bei denen der einfachen Übersicht halber als Abszissen die Anzahl Mole Wasser, die in der gesättigten Lösung auf 1 Mol wasserfreies Salz vorhanden sind, als Ordinaten die Sättigungstemperaturen der Lösung eingetragen sind, zeigen gewisse charakteristische Eigentümlichkeiten, die sich bei allen Salzen wiederfinden. Die Sättigungskurven stellen gekrümmte Linien dar, deren Scheitelpunkte zur Abszisse die Molanzahl Wasser haben, die das bei dieser Temperatur sich abscheidende Salz als Kristallwasser hat. Die tiefsten Temperaturen der einzelnen Kurven sind ihre Schnittpunkte, die kryohydratischen Punkte, bei denen zwei Hydrate mit der Lösung als Bodenkörper im Gleichgewicht sind.

Aus diesen Löslichkeitsdiagrammen kann man, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden soll, einige Schlüsse über den Grad der Hydratation der gesättigten Lösung ziehen, und zwar aus der Lage der Scheitelpunkte, in denen die sogenannten „dystektischen" Gemische[4] sich mit der Lösung im Gleichgewicht befinden, und der Richtung der Kurven in der Nähe der kryohydratischen Punkte.

Die Eigentümlichkeit, daß sich die Löslichkeitskurven als gekrümmte Linien darstellen, deren Scheitelpunkte als Abszissen die Anzahl Mole Kristallwasser haben, mit denen sich das feste Salz in kristallisiertem Zustande abscheidet, läßt sich durch die Annahme erklären, daß die Lösungen in diesen Punkten im wesentlichen das Salz als das nämliche Hydrat enthalten, das sich daraus als Kristall abscheidet. Die Scheitelpunkte der Löslichkeitskurven stellen die Schmelz-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 75.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 10 (1892), 477.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* 4 (1889), 31.
[4] NERNST, Theoretische Chemie, 7. Aufl., 1913, S. 123.

punkte der Hydrate dar. Wären die Hydrate in der Lösung vollkommen undissoziiert[1], so wären diese Scheitelpunkte Diskontinuitätspunkte, bei denen sich zwei gerade Linien schneiden, von denen die eine die Gefrierpunktserniedrigung, die das Hydrat durch Zusatz von Wasser erleidet, die andere die Gefrierpunktserniedrigung durch Zusatz von wasserfreiem Salz angibt. An Stelle des reinen Wassers kann ein wasserreicheres Hydrat, an Stelle des wasserfreien Salzes ein wasserärmeres Hydrat die Gefrierpunktserniedrigung hervorrufen. Daß die Löslichkeitskurven in Wirklichkeit keine derartigen Spitzen, sondern mehr oder minder abgeflachte Maxima zeigen, rührt daher, daß beim Schmelzpunkt die Schmelze nicht die flüssige Modifikation des Hydrats, sondern ein Gemisch ist, in dem sich das Hydrat mit Wasser, wasserärmeren, wasserreicheren Hydraten und den Produkten der elektrolytischen Dissoziation im Gleichgewicht befindet. Die Zahl der Komponenten ist, wie man hieraus sieht, so groß, daß man die Konzentration der einzelnen Molekülgattungen im Gemisch nicht exakt bestimmen kann. Aber gewisse allgemeine Schlüsse lassen sich schon aus der oberflächlichen Betrachtung der Schmelzkurven ziehen. Bei gleicher molekularer Gefrierpunktserniedrigung wird die Kurve in der Nähe des Scheitels um so mehr sich der geraden Linie nähern, je geringer der Dissoziationsgrad des Hydrats ist. Will man zahlenmäßige Aussagen über den Dissoziationsgrad in der Schmelze machen, so muß man gewisse vereinfachende Annahmen einführen, durch die die Zahl der Komponenten herabgedrückt wird.

I. Eine Methode zur Bestimmung des Dissoziationsgrades gelöster Additionsverbindungen aus dem Verlauf der Löslichkeitskurve.

Bestehen in der Lösung nur 3 Molekülgattungen, z. B. Hydrat, wasserärmeres Hydrat und Wasser, so läßt sich der Hydratationsgrad in der gleichen Weise berechnen, wie der Dissoziationsgrad von Molekülverbindungen organischer Stoffe von Kremann[2] bereits in eingehenden Untersuchungen bestimmt worden ist. Der Gang der Rechnung möge zunächst für den einfachsten Fall, daß 2 Molekülgattungen sich nur zu einer Additionsverbindung im Verhältnis 1 : 1 zusammenlagern, im Anschluß an Kremann hier ausgeführt werden.

[1] Darüber, daß dies nie streng erfüllt sein kann, s. Ruer, *Z. f. ph. Chemie.* 59 (1907) S. 1.

[2] Sitzungsber. d. kais. Akademie d. Wiss. in Wien, Math. naturw. Klasse. Bd. CXIII. Abt. IIb. Juli 1904 und *Z. f. Elektrochem.* 12 (1906), 259.

Trägt man in ein Koordinatensystem als Abszissen die Molekülprozente eines wechselnden Gemenges zweier Verbindungen und als Ordinaten die Schmelzpunkte des jeweiligen Gemenges auf, so kann man aus einem Maximum bei z. B. 50 Molproz. auf die Existenzmöglichkeit einer Verbindung im Molverhältnis 1 : 1 schließen.

Aus dem Grade der Abflachung des Maximums läßt sich der Dissoziationsgrad der Additionsverbindungen auf Grund des Raoultschen Dampfdruckerniedrigungs- und des Massenwirkungsgesetzes berechnen.

Gegen diese Berechnungen kann man den Einwand erheben, daß die Gasgesetze in so konzentrierten Lösungen, wie sie bei diesen Untersuchungen verwendet wurden (10—100 fach molar) nicht mehr gelten. Daß dieser Einwand unberechtigt ist, und daß die Gasgesetze in der gleichen Form, in der sie für verdünnte Lösungen gelten, besser als irgend ein anderes bisher bekanntes einfaches Gesetz auch für konzentrierte Lösungen eine Beziehung für das Verhältnis der Konzentrationen der einzelnen Stoffe liefern, zeigen schon die weit zurückliegenden Untersuchungen Küsters[1] über die gegenseitige Umwandlung der beiden Hexachlorketo-*R*-Pentene, in denen er für ein flüssiges Gemisch der beiden ineinander umwandelbaren Molekülgattungen die Gültigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung ohne Gegenwart eines Lösungsmittels nachweist. Ebenso hat van Laar[2] die Gültigkeit des Boyle-Mariotteschen Gesetzes in konzentrierten Lösungen nachgewiesen.

Das gleiche geht aus den Untersuchungen Sackurs[3] über den Absorptionskoeffizienten der Kohlensäure in organischen Lösungsmitteln hervor. Auch aus den folgenden Berechnungen, nämlich daraus, daß die Löslichkeitskurven in der Nähe der Kryopunkte, wie die Berechnungen voraussehen lassen, annähernd gerade Linien sind, folgt für die hier benutzten Lösungen die annähernde Gültigkeit der Gasgesetze.

Ferner hat Raoult nachgewiesen, daß bis zu Konzentrationen des gelösten Stoffes von 97 % die Beziehung[4]

$$\frac{p_o - p}{p_o} = \frac{n}{N + n} \qquad (1)$$

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **5** (1890), 601; **8**, 577, 891.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **82** II (1913), 223.
[3] *Z. f. Elektrochem.* **18** (1912), 641.
[4] *Zeitschr. phys. Chem.* **2** (1888), 361.

annähernd erfüllt ist. In ihr bedeutet p_0 den Dampfdruck des Lösungsmittels, p den des gelösten Stoffs, N die Mole Lösungsmittel und n die Mole des gelösten Stoffes.

Aus diesen Formeln folgt durch einfache Umrechnung

$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{n}{N}. \tag{2}$$

Für die Gefrierpunktserniedrigung $(T_0 - T)$ gilt die Beziehung[1]

$$T_0 - T = -\frac{R \cdot T^2}{W} \cdot \frac{p_0 - p}{p}. \tag{3}$$

Setzt man hier für $\frac{p_0 - p}{p}$ den oben berechneten Wert ein, so geht Gleichung (3) über in

$$T_0 - T = -\frac{R \cdot T^2}{W} \cdot \frac{n}{N}. \tag{4}$$

Diese Beziehung liegt den folgenden Berechnungen zugrunde.

Zur Ableitung des Verlaufs der Löslichkeitskurven führt dann folgende Überlegung.[2]

Setzt man zu 100 Molen einer geschmolzenen Verbindung ein Mol eines fremden Stoffes zu, so wird der Gefrierpunkt der Lösung um einen bestimmten Betrag, den ich im folgenden mit Δ bezeichnen will, herabgedrückt. Es ist dies die sogenannte „molekulare Gefrierpunktserniedrigung“,[3] dividiert durch das Molekulargewicht des Lösungsmittels. Dieser Betrag ist der Anzahl der zugesetzten Mole proportional. Wenn nun in der Schmelze die Verbindung teilweise in ihre Komponenten zerfallen ist, so werden schon die vorhandenen freien Komponenten auf das Lösungsmittel schmelzpunkterniedrigend einwirken. Bei einem Zusatz der einen Komponente verschiebt sich das Gleichgewicht nach dem Massenwirkungsgesetz; nicht alle zugesetzten Mole wirken mehr schmelzpunkterniedrigend, ein Teil wird dazu verbraucht, um undissoziierte Verbindung zurückzubilden.

Nimmt man an, die Verbindung, die im einfachsten Falle aus zwei Komponenten besteht, wäre zu 10% in ihre Teile gespalten, so wirken auf 90 Mole reinen Lösungsmittels $10 + 10 = 20$ Mole schmelzpunkterniedrigend, auf 100 Mole also $\frac{20 \cdot 100}{90} = 22$ Mole.

---

[1] Sackur, Thermochemie und Thermodynamik (Springer 1905), S. 174.

[2] Diese Berechnungen weichen wesentlich von den von Kremann gegebenen ab.

[3] Nernst, Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 147.

Setzt man nun zu 100 Molen der Verbindung 6 Mole der einen Komponente hinzu, so berechnet sich die Anzahl der nach der Verschiebung vorhandenen erniedrigend wirkenden Mole aus dem Massenwirkungsgesetz

$$\frac{(x+6)}{100+x+6} \cdot \frac{x}{100+x+6} = k \cdot \frac{(100-x)}{100+x+6}. \qquad (5)$$

Darin bedeutet k die Dissoziationskonstante, die sich für den Dissoziationsgrad a aus der Formel:

$$\frac{a}{100+a} \cdot \frac{a}{100+a} = k \cdot \frac{(100-a)}{100+a} \qquad (6)$$

berechnen läßt; in unserem Falle wird sie also zu

$$k = \frac{10 \cdot 10}{110 \cdot 90} = 0.0101.$$

Setzt man diesen Wert für k in Gleichung (5) ein, so ergibt sich, daß nach der Gleichgewichtsverschiebung nicht mehr von der einen Komponente 16, von der andern 10, sondern 13.7 bzw. 7.7 Mole und daß von der undissoziierten Verbindung im Gleichgewicht 92.3 Mole vorhanden sind. Die Werte für x sind in der Tabelle 1 unter (x) eingetragen. Sie sind der Kremannschen Arbeit entnommen.

Auf 92.3 Mole Lösungsmittel wirken demnach 13.7 + 7.7 = 21.4 Mole schmelzpunkterniedrigend ein. Auf 100 Mole sind das 23.2. Für jeden Dissoziationsgrad und jeden Molzusatz läßt sich durch diese Berechnung die Anzahl Mole finden, die auf 100 Mole Lösungsmittel schmelzpunkterniedrigend einwirken. In Tabelle 1 ist ihre Zahl unter (m) eingetragen. Ferner ist in dieser Tabelle unter (a) der angenommene Dissoziationsgrad, unter (k) die Dissoziationskonstante, unter (b) die zu 100 Molen Lösungsmittel zugesetzten Mole einer Komponente und unter (x), wie schon erwähnt, die Anzahl erniedrigender Mole der einen Komponente nach der Verschiebung angegeben.

Fig. 1 zeigt in gleicher Weise graphisch die Abhängigkeit der Schmelztemperaturen vom Molzusatz. In ihr sind als Abszisse die Zahl der zu 100 Mol Lösungsmittel zugesetzten Mole einer Komponente und als Ordinate die dazu gehörige Schmelzpunktserniedrigung unter der Annahme, daß $\Delta = 1$ wäre, also (m), eingetragen.

Aus der Gestalt der Kurven ergibt sich, daß sie asymptotisch zu einer Geraden verlaufen, sobald die Zahl der zugesetzten Mole

Tabelle 1.

a	*k*	*b*	*x*	*m*
5	0.00251	0	5.0	10.5
		6	2.96	12.4
		12	2.00	16.3
		20	1.40	23.1
		35	0.92	37.2
		50	0.72	51.8
		100	0.495	101.5
10	0.0101	0	10.0	22.2
		6	7.72	23.2
		12	6.15	25.9
		20	4.80	31.1
		35	3.34	43.1
		50	2.72	57.0
		100	1.96	106.0
15	0.0230	0	15.00	35.3
		6	12.73	36.0
		12	10 94	38.1
		20	9.17	42.3
		35	7.17	53.2
		50	5.80	65.4
		100	3.08	109.6
20	0.0416	0	20.00	50.0
		6	17.79	50.6
		12	15.95	52.4
		20	13.99	55.8
		35	11.37	65.2
		50	9.55	76.5
		100	7.44	124.1
30	0.0989	0	30.00	85.7
		6	28.00	86.1
		12	26.25	87.5
		20	24.21	89.0
		35	21.13	97.9
		50	18.79	108
		100	15.57	155.3
50	0.3334	0	50.00	200
		6	48.55	200
		12	47.19	202
		20	45.48	204
		35	42 53	209
		50	39.98	216
		100	36.6	273

ein gewisses Maß überschreitet, und daß dies um so eher geschieht, je weniger die Verbindung in ihre Komponenten zerfallen ist.

Die vorstehenden Berechnungen wurden unter der Annahme gemacht, daß die Molekülverbindungen aus 2 Komponenten beständen und bei ihrer Dissoziation in je 1 Mol der beiden Komponenten zerfallen. Bei den organischen Molekülverbindungen, von denen be-

sonders KREMANN sehr viele beschrieben hat, ist das auch meist der Fall. Bei der Spaltung der Hydrate aber bilden sich auf 1 Mol der einen Komponente selten 1, meist 2 oder 3 der zweiten Komponente.

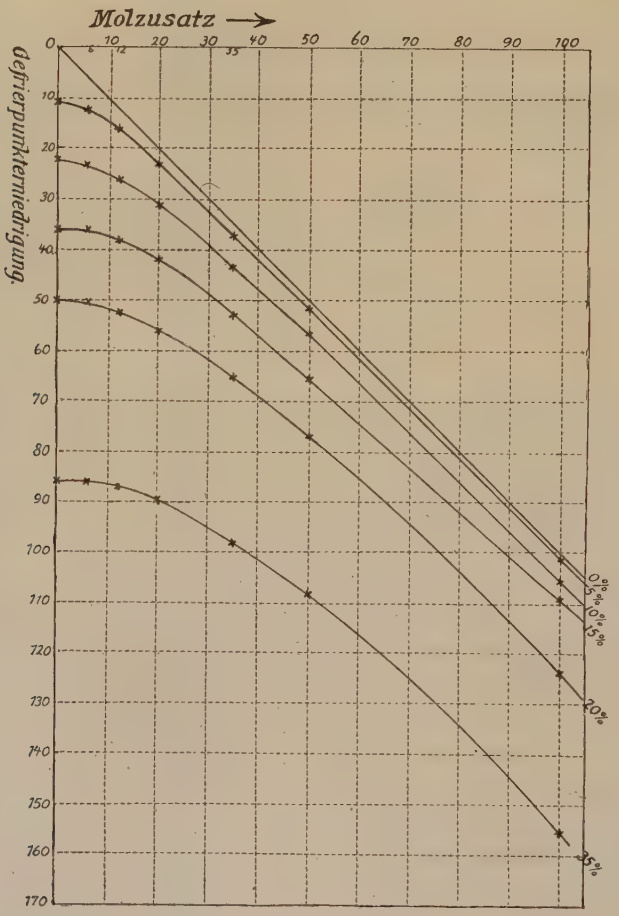


Fig. 1.

Für das Molekülverhältnis 1 : 2 besteht die Gleichung:

$$\frac{a}{100+a}\cdot\frac{4a^2}{(100+2x)}=k\cdot\frac{100-a}{100+2a}; \qquad (7)$$

daraus läßt sich k für jeden Dissoziationsgrad berechnen, und mit Kenntnis dieses Wertes ist auch für jeden Molzusatz die Anzahl der

schmelzpunkterniedrigenden Mole nach der Gleichgewichtsverschiebung bekannt:

$$\frac{x}{100 + 2x + b} \cdot \left(\frac{2x + b}{100 + 2x + b}\right)^2 = k \cdot \frac{100 - x}{100 + 2x}. \qquad (8)$$

Ganz allgemein läßt sich für den Fall, daß sich 1 Mol der Molekularverbindung in 1 Mol der einen Komponente und c Mol der anderen Komponente spaltet, die Gleichung aufstellen:

$$\frac{x}{100 + cx + b} \cdot \left(\frac{cx + b}{100 + cx + b}\right)^c = k \cdot \frac{100 - x}{100 + cx + b}, \qquad (9)$$

worin k sich wieder aus:

$$\frac{a}{100 + ca} \cdot \left(\frac{ca}{100 + ca}\right)^c = k \cdot \frac{100 - a}{100 + ca} \qquad (10)$$

ergibt.

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde der Einfachheit halber der Wert für die Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = 1$ gesetzt. Im folgenden soll nun die Bestimmung von Δ besprochen werden.

Eine Methode zur Bestimmung dieses Wertes gründet sich auf der VAN'T HOFFschen Formel: $\Delta = -\frac{2.T^2}{100\,G'}$, in der T die absolute Schmelztemperatur, und G die molekulare Schmelzwärme bedeutet.

Die nach dieser Formel bestimmte Gefrierpunktserniedrigung stimmt aber, wie im folgenden gezeigt werden soll, mit der wirklich beobachteten in keinem Fall überein.

Einen zweiten Weg schlug KREMANN ein, indem er zur Additionsverbindung verschiedene Mengen von „inerten" Stoffen zusetzte und die dadurch hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung beobachtete. Es ergab sich, daß gleiche Molekülmengen verschiedener Stoffe eine verschiedene Schmelzpunktserniedrigung zur Folge hatten; bei stärkerem Molzusatz verkleinerte sich außerdem die molekulare Gefrierpunktserniedrigung. Als Beispiel sei die Molekularverbindung Phenol-Anilin genannt, zu der als „inerte" Stoffe Äthylalkohol, Toluol, Nitrotoluol und o-Nitrophenol zugesetzt wurden. Fig. 2 zeigt graphisch die dadurch hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung.

Als Erklärung für das verschiedene Verhalten der einzelnen zugesetzten Stoffe kann für das Beispiel der Phenol-Anilinverbindung

folgende Überlegung dienen, die sich auch auf die anderen von Kremann untersuchten Fälle erweitern läßt.

Zu der geschmolzenen Anilin-Phenolverbindung wurde zunächst Nitrophenol zugesetzt, das, da die Molekülverbindung in der Schmelze dissoziiert ist, freies Anilin vorfindet. Nun ist wohl als sicher anzunehmen, daß sich in diesem Falle eine neue Molekülverbindung Anilin-o-Nitrophenol bildet, da Nitrophenol noch stärkere saure Eigenschaften hat als Phenol.[1]

Beim Auftreten dieser neuen Additionsverbindung bestehen in der Schmelze dann fünf Molekülarten nebeneinander: Nitrophenol, Anilin, Phenol, Nitrophenol-Anilin und Phenol-Anilin. Das freie Anilin, das die Verbindung mit dem Nitrophenol eingeht, muß durch stärkere Dissoziation der Anilin-Phenolverbindung wieder neu entstehen, damit das Gleichgewicht nicht gestört wird. Die Konzentration der Anilin-Phenolverbindung wird dadurch verkleinert, es treten neue Molekülarten auf, die zusammen mit den zugesetzten Molen Nitrophenol auf weniger undissoziierte Mole einwirken, so daß auf **100** undissoziierte Mole **mehr** Mole schmelzpunkterniedrigend wirken. Infolgedessen wird die Schmelzkurve steiler verlaufen und nicht die molekulare Gefrierpunktserniedrigung angeben.

In gleicher Weise wird auch voraussichtlich in den anderen Fällen die abnorm große und verschiedene Gefrierpunktserniedrigung beim Zusatz verschiedener Stoffe sich durch die Bildung neuer Molekülverbindungen erklären lassen.

Eine dritte Methode gründet sich auf der Gefrierpunktserniedrigung, die durch Zusatz einer Komponente zur Molekülverbindung hervorgerufen wird. Da in diesem Falle die Zahl der im Gleichgewicht vorhandenen Komponenten nicht vermehrt wird, können auch die im vorigen erwähnten Störungen nicht eintreten. Wie aus Fig. 2 und 5 hervorgeht, fügen sich die erhaltenen Kurven in die vorausberechneten gut ein, so daß sich aus ihrem Endverlauf,

---

[1] Kremann hat in einer späteren Arbeit (*Monatshefte f. Chemie* 27 (1906), 125), Gemenge von Anilin mit den drei Nitrophenolen untersucht und gefunden, daß sich die Existenz von m-Nitrophenol-Anilin und p-Nitrophenol-Anilin durch ein Maximum im Schmelzdiagramm zeigt. Bei dem Diagramm o-Nitrophenol-Anilin zeigte sich ein solches zwar nicht, doch beweist das noch nicht die Nichtexistenz dieser Verbindung, da ihr Schmelzpunkt ja tiefer liegen kann als der Kryopunkt ihrer Komponenten.

der eine Gerade ist, die molekulare Gefrierpunktserniedrigung berechnen läßt. Daher wurde in der folgenden Arbeit diese Berechnung angewandt.

II. Berechnung des Dissoziationsgrades und der Gesamtschmelzwärme einiger Verbindungen.

a) Organische Additionsverbindungen.

Bevor wir zur Untersuchung der Löslichkeitskurven der Hydrate übergehen, möge zunächst an einigen organischen Additionsverbindungen, bei denen die Verhältnisse einfacher liegen, die Berechnungsweise gezeigt und auf ihre Verwendbarkeit geprüft werden. Die Grundlage hierfür bilden Messungen von Kremann. Es handelt sich hierbei stets um Systeme, bei denen je 1 Mol von 2 Komponenten 1 Mol einer Additionsverbindung geben. Die beiden ersten Verbindungen hat derselbe Autor auch schon auf ihren Dissoziationsgrad untersucht, kommt dabei aber zu Ergebnissen, die von den meinen so sehr abweichen, daß ich meine Berechnungen anführen muß.

1. Verbindung Anilin-Phenol.

In der folgenden Tabelle sind unter *a* die Anzahl Gramme der Anilin-Phenolverbindung, unter *b* die Menge zugesetztes Anilin, unter *c* die Molprozente jeder der beiden Komponenten der Additionsverbindung eingesetzt. Die vierte Spalte *d* gibt den Molzusatz zu 100 Molen Verbindung und die letzte Spalte die Schmelztemperatur des betreffenden Gemisches an.

a	*b*	*c*	*d*	*e* in °
14.1744	0.000	50.0	0	31.0
14.1744	1.048	46.6	14.6	30.8
14.1744	2.502	42.3	36.4	29.8
14.1744	5.006	37.8	64.4	27.7
14.1744	6.253	34.7	88.2	25.9
14.1744	8.509	31.2	120.5	23.5
14.1744	11.451	27.6	162.3	20.0
14.1744	16.657	22.9	236.7	15.2

In Fig. 2 sind die Schmelzkurven in der schon oben erklärten Weise eingetragen.

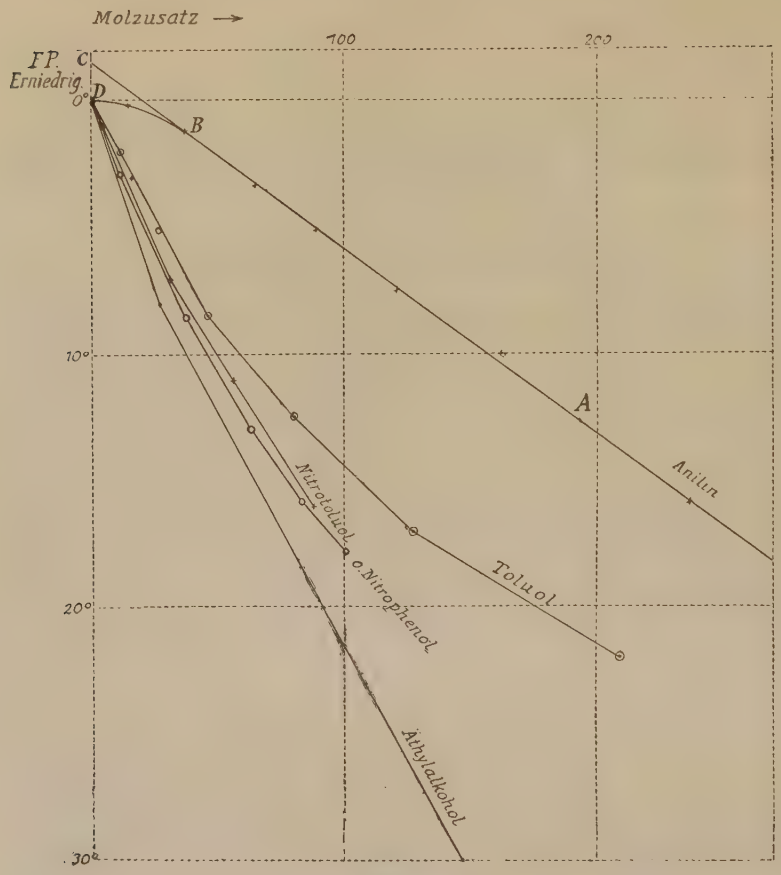


Fig. 2.

Aus der Richtung der Endgeraden AB berechnet sich die molekulare Gefrierpunktserniedrigung zu $\frac{13.2 - 5.9}{100} = 0.073°$. Daraus ergibt sich die spezifische Schmelzwärme $\frac{G}{M} = g$ zu 135 cal. Kremann fand durch Kalorimetermessung die latente Schmelzwärme zu 37 cal. Die an sich sehr wahrscheinliche Annahme, daß das Anilin in der Schmelze Doppelmoleküle oder noch größere Komplexe bildet, führt zu entsprechender Verkleinerung der spez. Schmelzwärme. Hierdurch ließe sich hier wie in den folgenden Fällen die Ab-

weichung der berechneten von den KREMANNschen Werten erklären.

Zur Berechnung des Dissoziationsgrades aus der Schmelzkurve kommt man durch folgende Überlegung:

Verlängert man in Fig. 2 die Gerade AB bis zu ihrem Schnittpunkt mit der Ordinate, so ist dieser Punkt C der „theoretische Schmelzpunkt" der undissoziierten Verbindung.[1] In diesem Punkte ist also die Schmelztemperatur um $CD = 1.6^0$ erniedrigt worden. $\frac{CD}{\Delta}$ Mole sind dazu notwendig.

Aus der folgenden Gleichung, in der x den Dissoziationsgrad bedeutet, läßt sich derselbe dann leicht berechnen:

$$(100 - x) : 2x = 100 : \frac{CD}{\Delta}$$

$$x = \frac{100 \cdot CD}{200 \cdot \Delta + CD}.$$

Im Falle der Phenol-Anilinverbindung ist $CD = 1.6^0$, $\Delta = 0.073^0$. Der Dissoziationsgrad beträgt also etwa 10%, während KREMANN 20% angibt.

2. Verbindung Phenol-Pikrinsäure.

Zur Verbindung wurden Pikrinsäure, Phenol und Nitrotoluol zugesetzt.

In den Tabellen bedeutet a die Menge Phenol, b die Gramm Pikrinsäure, c die Molprozente Pikrinsäure, d die zugesetzten Mole auf 100 Mole Verbindung und e die Schmelztemperatur des Gemisches.

Zusatz von Pikrinsäure.

a	b	c	d	e in ^{0}
5.043	13.625	52.9	12.31	84
10.078	29.868	54.8	21.20	83
4.013	13.625	58.3	39.81	82.5

[1] Streng gilt das, wie aus Fig. 1 ohne weiteres hervorgeht, bei einem Zusatz bis zu 200 Molen nur für Dissoziationsgrade bis etwa 20%. Da in dieser Arbeit aber fast nur solche in Frage kommen, so ist diese Berechnung in den meisten Fällen zulässig.

Zusatz von Phenol.

a	*b*	*c*	*d*	*e* in °
10.078	23.542	48.8	4.91	85
10.078	18.762	43.4	30.4	83
7.821	13.625	41.7	39.81	83
10.078	15.068	38.0	63.16	82
10.078	11.720	32.2	110.5	80
12.192	13.625	31.4	118.5	79
10.078	8.689	26.2	181.7	75.5
10.078	6.792	21.6	263.0	72
10.078	5.490	18.3	346.5	68

In Fig. 4 sind die Schmelzpunkte der auf 100 Molproz. umgerechneten Gemenge eingezeichnet. Nach dieser Kurve berechnet

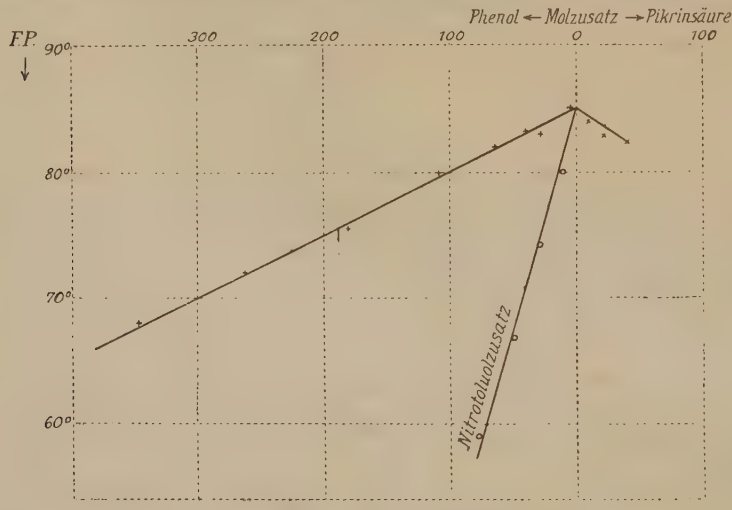


Fig. 3.

Kremann den Dissoziationsgrad. Es ist aber wohl leicht einzusehen, daß diese praktisch gefundene Kurve mit den theoretischen, der Geraden sich anschmiegenden, Kurven nicht verglichen werden kann. Kremann braucht daher zur Berechnung des Dissoziationsgrades nur den dem Scheitelpunkt benachbarten Teil der Kurve, während er sie in ihrem weiteren Verlauf, der mit der berechneten Kurvenschar nicht übereinstimmt, vernachlässigt. Bei der vorliegenden Verbindung kommt er dabei zu einem Dissoziationsgrad von 27 %.

Auf Grund meiner Neuberechnungen zeigt die Schmelzkurve das Bild von Fig. 3, in dem die Schmelzpunkte sich durch gerade Linien verbinden lassen. Auch im Scheitelpunkt ist eine Abflachung des Maximums praktisch nicht wahrnehmbar. Man kann also an-

nehmen, daß die Verbindung Pikrinsäure-Phenol in der Schmelze nicht oder doch nur sehr wenig in ihre Komponenten zerfallen ist.

Aus der Richtung der Schmelzkurve ergibt sich die molekulare Gefrierpunktserniedrigung zu $\frac{85 - 75}{200} = 0.05^0$, und daraus g zu

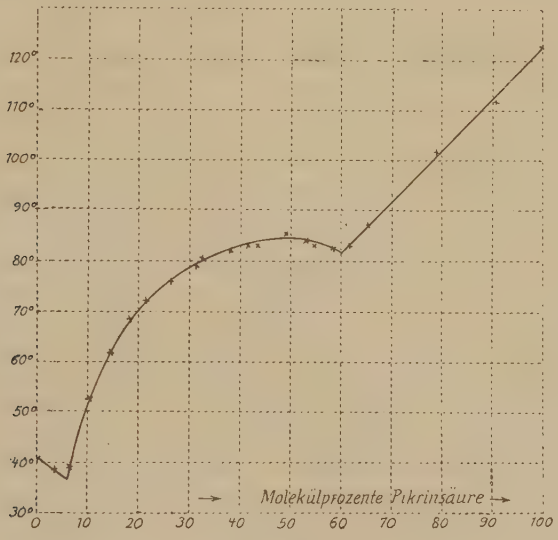


Fig. 4.

158 cal. Durch kalorimetrische Messung fand Kremann die latente Schmelzwärme zu 22.7 cal.

Beim Zusatz von Nitrotoluol zeigt sich, ebenso wie bei der Anilin-Phenolverbindung, daß es als fremder Stoff eine sehr viel größere Gefrierpunktserniedrigung hervorruft, als der entsprechende Zusatz einer der Komponenten.

3. Verbindung Anilin-*p*-Kresol.

Zur Verbindung wurde Anilin zugesetzt.

Molprozente Anilin	Mol Anilin auf 100 Mole Verbdg.	Schmelzpunkt in °
51.2	4.91	19.2
58.4	40.4	18.3
65.3	88.2	15.4
69.1	123.6	12.1
78.1	256.6	3.7

Aus Fig. 5 läßt sich die molekulare Schmelzpunktserniedrigung zu $\frac{14.3-7.5}{100} = 0.0680$ berechnen. Der „theoretische Schmelzpunkt“ ist 21°, der praktische 19.2°. Die Dissoziation beträgt demnach $\frac{1.8 \cdot 100}{1.8+13.6} = 12\,\%$. g berechnet sich zu 125 cal.

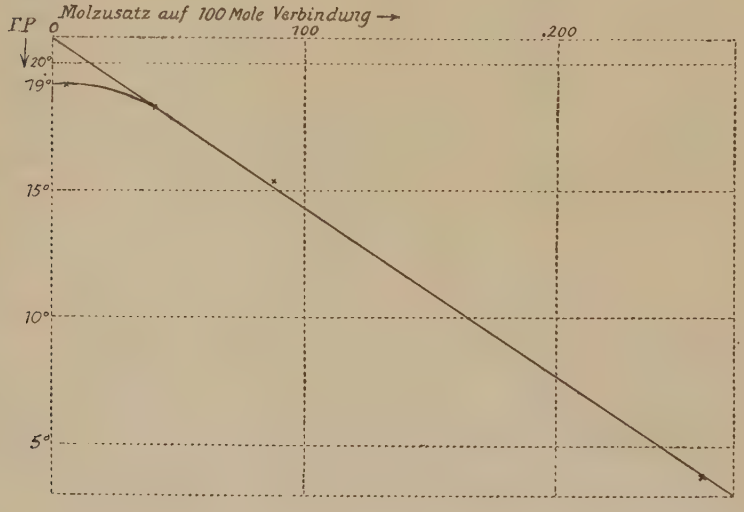


Fig. 5.

Aus diesen Berechnungen ist zu ersehen, daß aus dem Verlauf der Löslichkeitskurven der Dissoziationsgrad der Additionsverbindungen in denjenigen Fällen, in denen die Dissoziation nicht mehr als etwa 20 % beträgt, mit einer Genauigkeit von ± 5 % seines Wertes bestimmbar ist. Man kann daher ohne weiteres den Versuch machen, die hier gewonnenen Erfahrungen auf Salzhydrate zu übertragen.

b) Hydrate.

Auch bei den Salzhydraten haben wir es mit einem Zweistoffsystem zu tun, bei dem die eine Komponente das wasserfreie Salz, die andere das Wasser ist. Die Verhältnisse liegen nur insofern komplizierter, als Wasser und Salz in der Regel nicht nur, wie schon oben bemerkt, zu einer Additionsverbindung zusammentreten, die Komponenten im Verhältnis 1 : 1 enthält, sondern in jedem einzelnen Zweistoffsystem eine große Anzahl derartiger Additions-

verbindungen (Hydrate) bilden, und außerdem noch das Salz in seine Ionen bzw. Ionenhydrate zerfallen ist.

Da es sich bei den untersuchten Hydraten um Lösungen hoher Konzentration (40—60%) handelt, kann man von den Produkten der elektrolytischen Dissoziation absehen. Wie schon in der Einleitung erwähnt, muß man sie vernachlässigen, um überhaupt zahlenmäßige Aussagen über den Dissoziationsgrad machen zu können. In wesentlicher Menge werden bei der Schmelztemperatur eines Hydrates in der Schmelze — außer den Ionen — nur das betreffende Hydrat, das nächst niedere Hydrat und freies Wasser vorhanden sein.

Daß ein wasserreicheres Hydrat in größerer Menge im Gleichgewicht vorhanden ist, ist unwahrscheinlich, da der Stabilitätsbereich desselben, wie z. B. aus Fig. 15 hervorgeht, bei einer viel tieferen Temperatur liegt; das gleiche gilt von einem vierten noch wasserärmeren Hydrat, das in fester Form entweder nur weit oberhalb der untersuchten Temperatur beständig oder überhaupt nicht bekannt ist.

Zunächst wurde die Dissoziation der Hexahydrate mehrerer Nitrate bestimmt. Ihre Löslichkeit ist von Funk[1] untersucht worden. Bei allen zeigte sich, daß ihre Löslichkeitsdiagramme Kurven sind, die im Schmelzpunkt der reinen Hydrate abgeflachte Maxima zeigen. Die Löslichkeitskurven verlaufen dann zunächst flach und enden in Geraden, so daß sie sich in die vorausberechneten Kurven gut einfügen lassen, und daß man daraus ihre Dissoziation mit ziemlicher Genauigkeit berechnen kann. Voraussetzung bei dieser Berechnung ist, daß die Hydrate in der Schmelze nach der Gleichung zerfallen:

$$Me(NO_3)_2 . 6H_2O \rightleftharpoons Me(NO_3)_2 . 3H_2O + 3H_2O$$

und daß diese Zerfallsprodukte als Einzelmoleküle in der Schmelze bestehen.

Das darf man aber als ziemlich sicher voraussetzen, da die Hexahydrate beim Schmelzpunkt in Gegenwart der gesättigten Lösung in die Trihydrate übergehen.

In den folgenden Tabellen sind unter *a* die Gramm wasserfreien Salzes auf 100 g Wasser, unter *b* die Mole Wasser auf 1 Mol wasserfreies Salz, unter *c* die Anzahl Mole Wasserzusatz auf 100 Mole Hexahydrat und unter *d* die Temperaturen der Lösung eingetragen.

---

[1] Funk, *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 393.

1. Magnesiumnitrat.

a	*b*	*c*	*d* in °
57.81	6	0	90.0
53.69	7.11	111	80
45.87	9.73	373	40
42.33	11.23	523	18
39.96	12.38	638	0
39.50	12.63	663	−4.5
38.03	13.43	743	−18

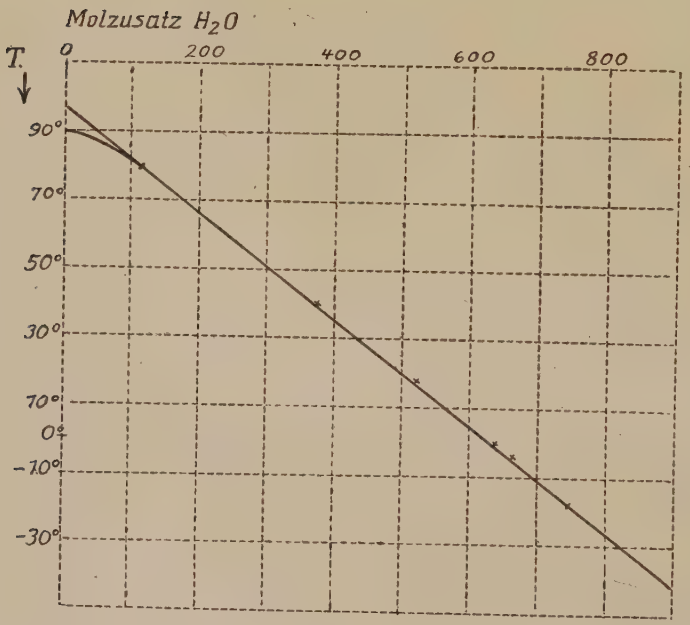


Fig. 6.

$$\Delta = \frac{66-35}{200} = 0.155^0$$

Theoretischer Schmelzpunkt 98°
Wirklicher „ 90°

Dissoziationsgrad $\frac{100 \cdot 8}{400 \cdot 0.155 + 8} = 11\,\%$.

2. Mangannitrat.

Tabelle und Figur sind in der gleichen Weise berechnet und gezeichnet wie beim Magnesiumnitrat.

a	*b*	*c*	*d* in °
62.37	6	0	25.8
57.33	7.4	140	18
54.50	8.31	231	11
50.49	9.75	375	0
48.88	10.40	440	−5
45.52	11.91	591	−16
44.30	12.50	650	−21
43.15	13.11	711	−26
42.29	13.57	757	−29

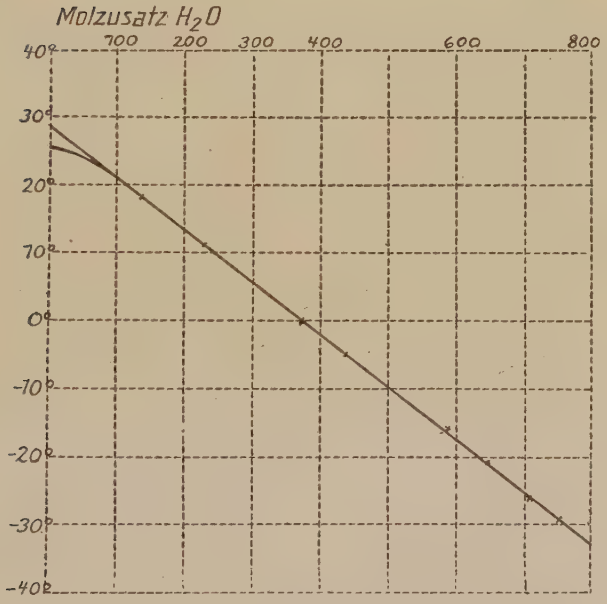


Fig. 7.

$$\Delta = \frac{15.2}{200} = 0.076^\circ$$

Theoretischer Schmelzpunkt 28.5°
Wirklicher „ 25.8°

Dissoziationsgrad $\dfrac{100 \cdot 2.7}{400 \cdot 0.076 + 2.7} = 9\,\%$.

3. Zinknitrat.

a	*b*	*c*	*d* in °
63.63	6	0	36.4
55.90	8.3	230	25
53.50	9.14	314	18
52.00	9.71	371	12.5
48.66	11.10	510	0
45.75	12.48	648	−12
45.51	12.60	660	−13
45.26	12.73	673	−15
44.63	13.05	705	−18

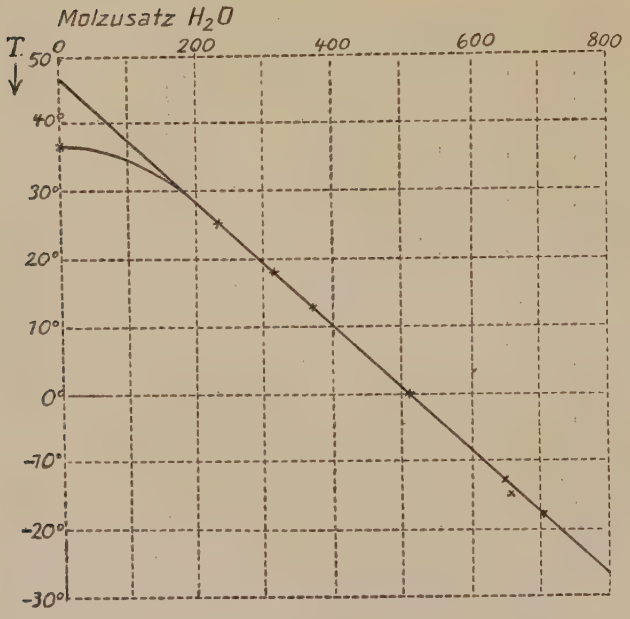


Fig. 8.

$$\Delta = 0.0930^0$$

Theoretischer Schmelzpunkt 46°
Wirklicher „ 36.4°

Dissoziationsgrad $\frac{100 \cdot 9.6}{400 \cdot 0.093 + 9.6} = 19\,\%$.

4. Kobaltnitrat.

a	*b*	*c*	*d* in °
62.88	6	0	56.0
55.96	8.01	201	41
49.73	10.3	403	18
45.66	12.11	611	0
44.85	12.51	651	−4
43.69	13.11	711	−10
41.55	14.32	832	−21

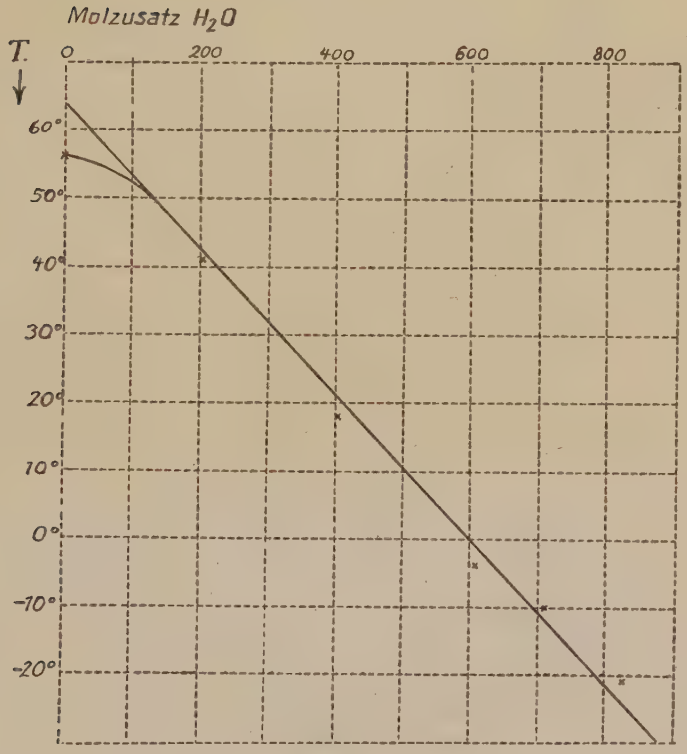


Fig. 9.

$$\Delta = 0.105^0$$

Theoretischer Schmelzpunkt 63.5°
Wirklicher „ 57°

Dissoziationsgrad $\dfrac{100 \cdot 6.5}{400 \cdot 0.105 + 6.5} = 13\,\%$.

5. Nickelnitrat.

a	*b*	*c*	*d* in °
62.76	6	0	56.7
55.22	8.23	223	41
49.06	10.54	454	20
44.32	12.75	675	0
43.00	13.46	746	−6
42.11	13.96	796	−10
41.59	14.26	826	−12.5
39.44	15.27	927	−21

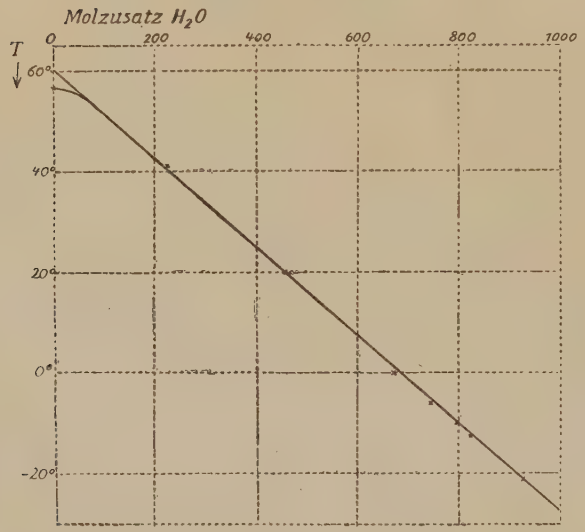


Fig. 10.

$$\Delta = 0.0875^\circ$$

Theoretischer Schmelzpunkt 60.0°
Wirklicher „ 56.7°

$$\text{Dissoziationsgrad } \frac{100 \cdot 3.3}{400 \cdot 0.0875 + 3.3} = 8\,\%.$$

6. Kupfernitrat.

a	*b*	*c*	*d* in °
63.39	6	0	26.4
55.58	8.32	232	20
53.86	8.90	290	18
48.79	10.93	493	10
45.00	12.73	673	0
42.08	14.34	834	−10
39.52	15.94	994	−21

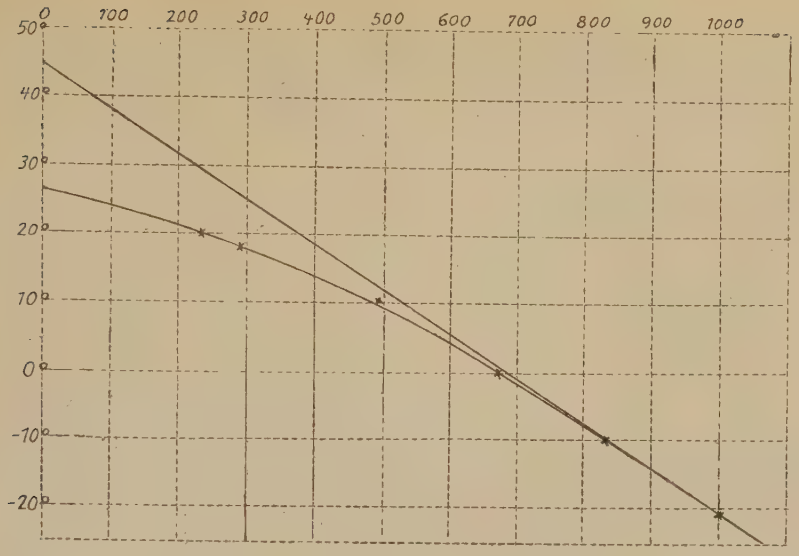


Fig. 11.

$$\Delta = 0.07^0$$

Theoretischer Schmelzpunkt 45^0
Wirklicher Schmelzpunkt 26.4^0

Dissoziationsgrad [1] $\dfrac{100 \cdot 18.6}{400 \cdot 0.07 + 18.6} = 39\,\%$.

7. Cadmiumnitrat.

a	*b*	*c*	*d* in °
76.54	4	0	59.5
61.42	8.24	424	40
58.40	9.34	534	30
55.90	10.34	634	18
52.31	11.96	796	0

(Siehe Fig. 12, S. 30.)

Oberhalb des Schmelzpunktes zerfällt das Salz in das Bihydrat und freies Wasser. Man kann also schon in der Schmelze ein Gleichgewicht annehmen:

$$Cd(NO_3)_2 . 4H_2O \rightleftarrows Cd(NO_3)_2 . 2H_2O + 2H_2O.$$

$$\Delta = 0.113^0$$

[1] Siehe Seite 31.

Theoretischer Schmelzpunkt 90.5°
Wirklicher Schmelzpunkt 59.5°

Dissoziationsgrad [1] $\frac{100 \cdot 31}{300 \cdot 0.113 + 31} = 48\%$.

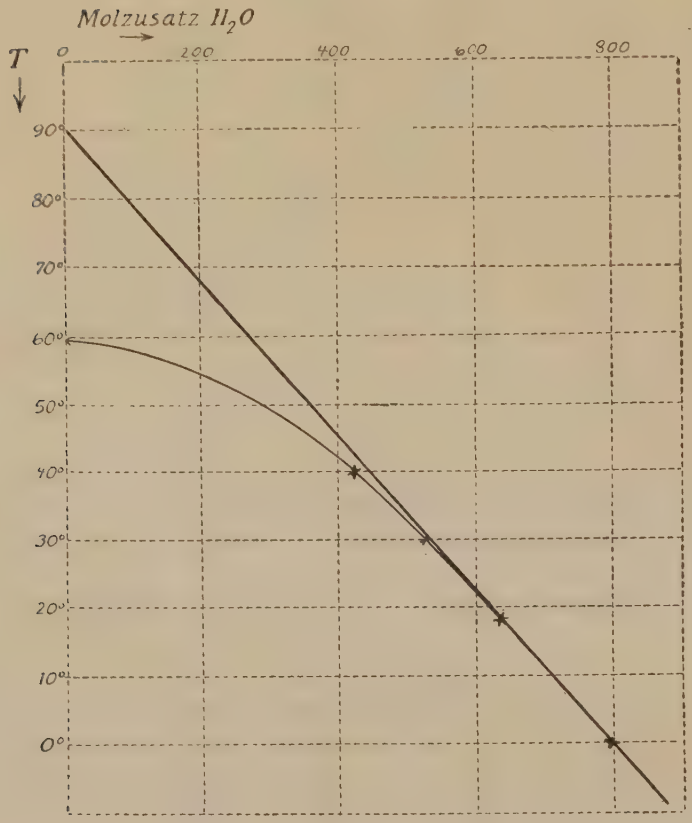


Fig. 12.

Aus den oben angegebenen Δ-Werten läßt sich nach der VAN'T HOFFschen Formel

$$\Delta = -\frac{2\,T^2}{100\,G}$$

die molekulare Gesamtschmelzwärme G berechnen. Hieraus ergibt sich die spezifische Schmelzwärme g durch Division mit dem Molekulargewicht.

[1] Siehe S. 31.

In der folgenden Tabelle 2 sind die so berechneten Werte in der vorletzten Spalte verzeichnet. In ihr stehen unter D die für die verschiedenen Nitrate gefundenen Hydratations-Dissoziationsgrade, t_1 gibt den „theoretischen", t_2 den „wirklichen" Schmelzpunkt an.

Tabelle 2.

Salz	Δ in °	t_1	t_2	g	D in %
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.155	98	90	−66.3	11
$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.076	28.5	25.8	−82.0	9
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.093	46	36.4	−69.1	19
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.105	63.5	57	−86.3	13
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.0875	60	56.7	−76.2	8
$Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.070	45	24.4	−86.3	(39)
$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	0.113	90.5	59.5	−57	(48)

Interessant ist das verschiedene Verhalten der Nitrate der sonst so ähnlichen Elemente Kobalt und Nickel. Beide haben allerdings den gleichen Schmelzpunkt von etwa 57°. Bei dieser Temperatur ist aber das eine zu 8%, das andere zu 13% dissoziiert. Dem entspricht auch eine ziemlich große Verschiedenheit der nach der VAN'T HOFFschen Formel ermittelten Wärmetönungen, beim Nickel 76 cal, beim Kobalt 86 cal.

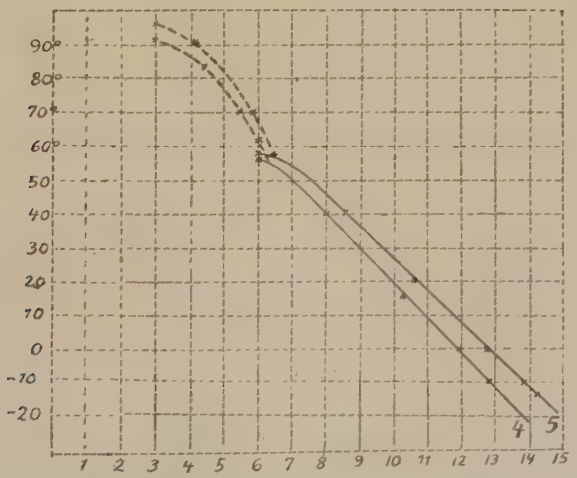


Fig. 13.

Bei den Nitraten von Kupfer und Cadmium sind die Löslichkeitskurven nicht wie bei den anderen Nitraten in einem weiten Temperaturgebiet gerade Linien. Beim Kupfernitrat ist es wahrscheinlich, daß in der Lösung neben den Hydraten auch komplexe Mole-

küle anwesend sind, und daß neben zweiwertigem $Cu^{\cdot\cdot}$ auch $Cu^{\cdot}$ existiert, so daß das Molekülverhältnis 1 : 3 nicht mehr besteht.

Auch beim Cadmiumnitrat läßt sich die Gestalt der Kurve nur durch das Auftreten von störenden Gleichgewichtskomponenten infolge von Komplexsalzbildung erklären.

Die Dissoziationswerte dieser letzten beiden Salze, die nur für die Annahme gelten, daß im Gleichgewicht nur 3 Komponenten vorkommen, sind daher völlig unsicher und in der Tabelle 2 in Klammern angeführt.

In Fig. 13 und 14 sind die Löslichkeiten der Nitrate, soweit sie bekannt sind, in ihrem Gesamtverlauf graphisch dargestellt.

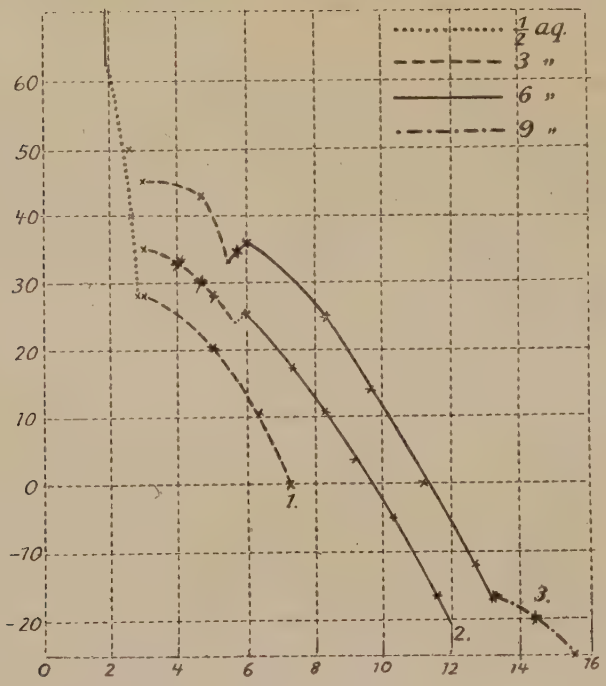


Fig. 14.

Um zu zeigen, daß auch andere Löslichkeitskurven das gleiche Verhalten zeigen, folgen in Fig. 14 noch diejenigen des Calciumchlorids und des Magnesiumchlorids, von denen das erstere von Roozeboom,[1] das letztere von Meyerhoffer[2] untersucht worden ist.

Für das Bihydrat des Calciumchlorids würde sich ein theore-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 4 (1889), 31.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 75.

tischer Schmelzpunkt von 220° und ein $\Delta = 1.30°$ ergeben. Demnach wäre das Salz in der Schmelze zu 14% nach der Gleichung zerfallen:

$$CaCl_2.2H_2O \rightleftarrows CaCl_2.H_2O + H_2O.$$

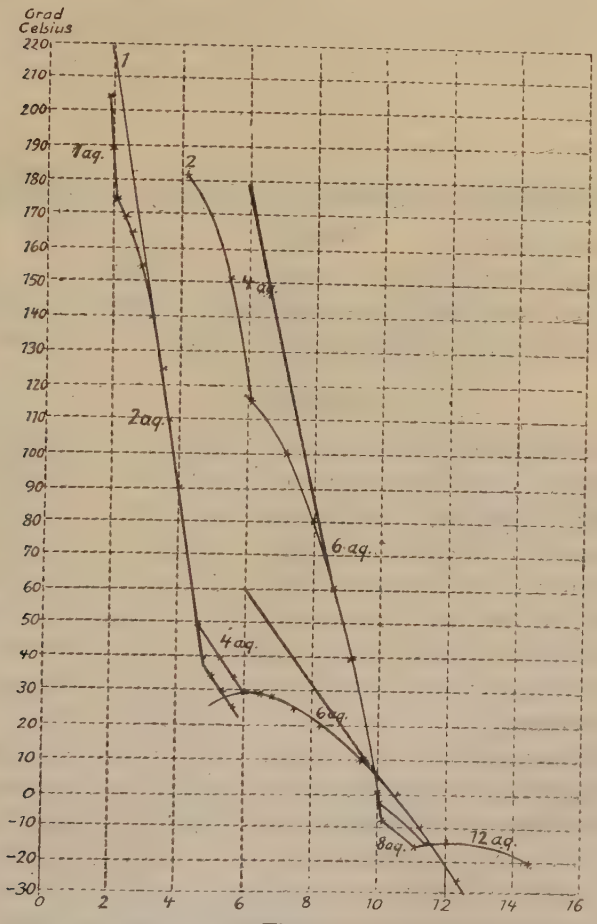


Fig. 15.

Das Hexahydrat würde theoretisch bei 60° schmelzen und eine Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = 0.14°$ haben. Es müßte also zu 31% zerfallen sein, wenn ein Gleichgewicht bestände:

$$CaCl_2.6H_2O \rightleftarrows CaCl_2.4H_2O + 2H_2O.$$

Die starke Krümmung der Kurve macht aber das Auftreten von störenden Gleichgewichtskomponenten wahrscheinlich.

Dasselbe ist der Fall beim Hexahydrat des Magnesiumchlorids, das einen theoretischen Schmelzpunkt von 180°, eine Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = 0.45°$ und ohne die Annahme störender Komponenten einen Dissoziationsgrad von 29% nach der Gleichung:

$$MgCl_2.6H_2O \rightleftarrows MgCl_2.4H_2O + 2H_2O$$

aufweist.

III. Kalorimetrische Bestimmung der Schmelzwärme einzelner Hydrate.

Aus dem Verlauf der Löslichkeitskurven läßt sich, wie oben gesagt, auch die spezifische Schmelzwärme g berechnen. Diese läßt sich auch direkt durch kalorimetrische Messung bestimmen.

Apparatur.

Zur Messung der Schmelzwärmen wurde ein Mischungskalorimeter benutzt. Es bestand aus zwei durch einen Luftmantel und einen Filzring voneinander getrennten Dewargefäßen, deren Inneres 5 cm Lumen und 20 cm Höhe hatte. Um bei den verschiedenen Versuchen stets etwa dieselbe möglichst große Temperaturerhöhung zu erzielen, wurde das Kalorimeter mit verschiedenen Mengen Wasser und Toluol gefüllt. Das letztere war wegen seiner kleinen spezifischen Wärme bei der Bestimmung von kleinen Wärmemengen besonders geeignet.

Die Rührvorrichtung bestand aus einem Kupferdrahtnetz, das mit dem Thermometer fest verbunden war und mit diesem durch einen Elektromotor durch die Flüssigkeit geführt wurde. In dieses Drahtnetz fiel auch die Bombe mit der erhitzten Substanz. Das Drahtnetz, welches die ganze Flüssigkeit ausfüllte, beschleunigte den Temperaturausgleich in der an sich schlecht leitenden Kalorimeterflüssigkeit. Daher war bei dieser Anordnung ein nur sehr langsames Rühren nötig (etwa 20 Hub pro Minute), wodurch eine meßbare Kalorimetererwärmung nicht auftrat. Dadurch wurde die Gangkorrektion verringert. Das Thermometer war in $^1/_{100}$ Grade eingeteilt und ließ die $^1/_{1000}$ Grade noch schätzen.

Zur Erwärmung der Substanz auf eine konstante Anfangstemperatur wurde zuerst ein durch Asbest gegen Wärmeausstrahlung geschützter Kupferblock gebraucht, der aber nur schwer auf kon-

stanter Temperatur gehalten werden konnte. In den späteren Versuchen wurde daher Temperaturkonstanz durch Erhitzen mit Dämpfen hergestellt, womit man die gewünschte Temperatur schon nach kurzer Zeit erhalten und mit Leichtigkeit konstant halten konnte. Das Siedegefäß der Flüssigkeit und das Erwärmungsgefäß der Bombe waren dabei voneinander getrennt, was den Vorteil hat, daß das erstere in ziemlicher Entfernung von den Dewargefäßen aufgestellt werden kann. In Fig. 17a ist das Siedegefäß, in b das Erwärmungsgefäß dargestellt. Das letztere bestand aus einer Aluminiumbüchse,

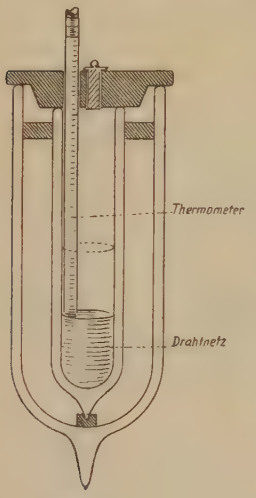


Fig. 16.

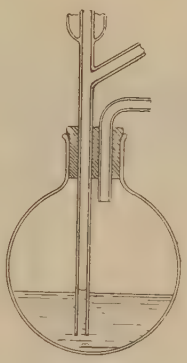


Fig. 17a.

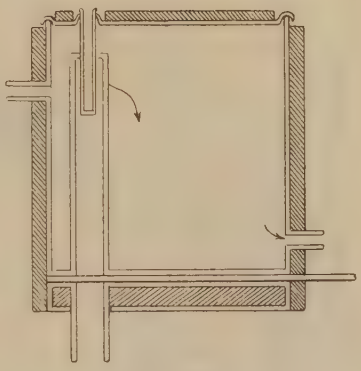


Fig. 17b.

die zwei seitliche Öffnungen zum Ein- und Austritt der Heizgase besaß. Durch die Büchse hindurch führte ein Aluminiumrohr, das zur Aufnahme der Bombe diente, und in das von oben ein in $^1/_{10}$ Grade geteiltes Thermometer hineinragte. Die Aluminiumbüchse war rings mit Asbest umkleidet und dadurch gegen Wärmeverluste möglichst geschützt.

Die Substanz, deren Schmelzwärme bestimmt werden sollte, wurde in eine Silberbombe von etwa 30 g Gewicht und 6 ccm Inhalt eingeschlossen, die durch einen eingeschraubten Bleiring luftdicht verschlossen wurde. (Fig. 18.)

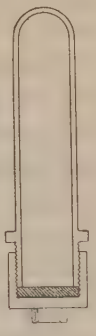


Fig. 18.

Bei den ersten Versuchen wurde eine im übrigen gleiche Bombe aus Messing benutzt. Die spez. Wärme des hierfür verwandten Messings wurde durch zwei Versuche (0.09145 und 0.09149) zu 0.09147 bestimmt.

Der Erwärmungsapparat war an einem drehbaren Arm befestigt, und wurde, damit das Kalorimeter vor

Strahlung möglichst geschützt blieb, nur zum Hineinwerfen der Bombe über das Kalorimeter gebracht. (Fig. 19.)

Beim Öffnen eines seitlich am Erwärmungsgefäß befindlichen Schiebers, der sonst das Aluminiumrohr unten abschloß, fiel die Bombe durch eine kleine Öffnung in das senkrecht darunter befindliche Kalorimetergefäß hinein.

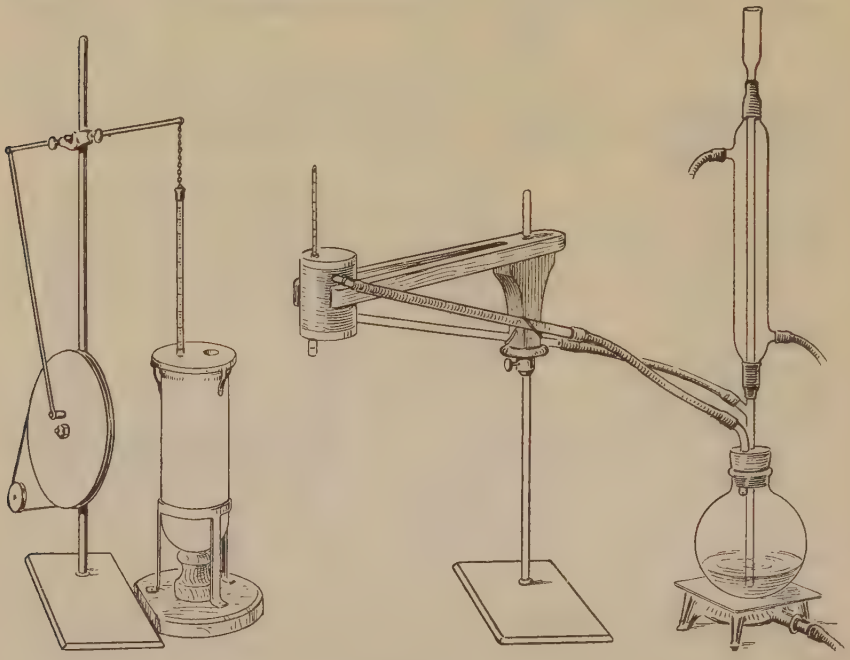


Fig. 19.

Gang eines Versuches.

Die Bombe wurde 40—60 Minuten lang im Erwärmungsgefäß gelassen. Dann wurde der Rührer in Tätigkeit gesetzt und alle 2 Minuten die Temperatur des Kalorimeterinhalts abgelesen. Nach 10 bis 20 Minuten, wenn der „Gang", d. h. der Temperaturanstieg pro Minute, genau genug bekannt war, wurde die Bombe ins Kupfernetz gebracht. Es ergab sich dann zunächst ein sehr starker Temperaturanstieg, da das Kupfer als bester Leiter im Kalorimeter die Wärme zunächst zum Thermometer führt. Allmählich wurde der Gang dann aber wieder regelmäßig, und etwa 30 Minuten nach dem Einwurf war er wieder konstant. Trägt man in einem Koordinatensystem die Temperatur des Kalorimeterinhaltes als Ordinaten und die Zeiten der Ablesungen als Abszissen ein, so ergibt sich im allgemeinen folgendes Bild (Fig. 20).

Um nun die wahre Mischungstemperatur zu finden, wurde der Gang im Anfang um 2 Minuten verlängert, die Senkrechte gezogen und der endgültige Gang bis zu dieser Senkrechten zurück verlängert. Bei starkem Abfall oder Anstieg des Thermometers, hauptsächlich dann, wenn die Außentemperatur außerhalb der Anfangs- und End-

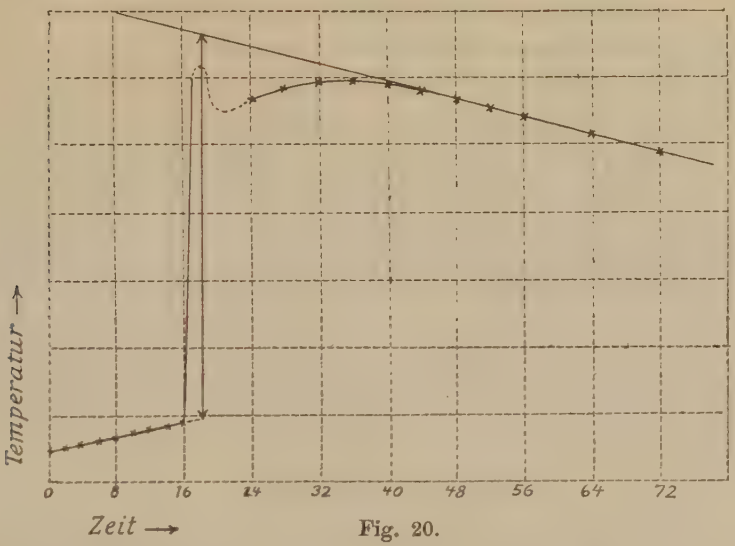


Fig. 20.

temperatur lag, bildete der Gang keine gerade Linie, da die Temperatur des Kalorimeters und damit die Temperaturdifferenz gegen die Außenluft sich rasch änderte, der Gang aber dieser Differenz annähernd proportional ist.

In diesem Falle wurde der Gangunterschied für die ganze Temperaturdifferenz und daraus derjenige für 0.1° Temperaturunterschied berechnet. Die Kurve setzte sich dann aus einzelnen geraden Stücken zusammen, von denen sich jedes über das Intervall von 0.1° erstreckte.

An einem Beispiel sei diese Berechnung näher erläutert.

Bei 15.2° betrug der Gang + 0.003°, bei 18.7° — 0.0165°. In 3.5° hat der Gang also einen Unterschied von 0.0195°, in 0.1° also einen solchen von etwa 0.00056°. Bei 18.5° z. B. beträgt der Gang demnach — 0.0153° usw.

Diese Berechnungsweise brauchte aber nur selten angewandt zu werden, da möglichst bei einer Außentemperatur gearbeitet wurde, die ziemlich in der Mitte zwischen Anfangs- und Endtemperatur des Kalorimeterinhalts lag.

Zwei in gleicher Weise nebeneinander ausgeführte Messungen differierten um weniger als 1 %.

Zur Bestimmung der Schmelzwärme ist die Kenntnis der spezifischen Wärme der Verbindung im festen und im flüssigen Zustande erforderlich. Die spezifische Wärme im flüssigen Zustande wurde gemessen, indem die Verbindung auf zwei verschiedene oberhalb des Schmelzpunktes liegende Temperaturen erwärmt und die bei der Abkühlung auf Zimmertemperatur frei werdende Wärmemenge gemessen wurde. Aus der Differenz der beiden Wärmemengen und der Temperaturdifferenz wurde die spezifische Wärme der Schmelze ermittelt. In analoger Weise wurde bei Magnesium- und Kobaltnitrat die spezifische Wärme im festen Zustande bestimmt. Die Verbindungen wurden auf eine unterhalb des Schmelzpunktes liegende Temperatur erwärmt, und die bei der Abkühlung auf Zimmertemperatur abgegebene Wärmemenge wurde gemessen. Bei Verbindungen, deren Schmelzpunkt nicht hoch über der Außentemperatur liegt, hätte eine derartige Bestimmung zu ungenaue Resultate ergeben. Daher wurde bei diesen Salzen die spezifische Wärme im kristallinischen Zustand nach dem Neumann-Koppschen Gesetze berechnet.

Eichung des Kalorimeters.

Das Kalorimeter wurde nacheinander mit 150 und 200 ccm Toluol und 150, 175 und 200 ccm Wasser gefüllt. Eingeworfen wurde bei der Toluolfüllung und der Füllung mit 150 und 175 ccm Wasser eine 49.89 g schwere Kupferbombe, deren Kapazität 4.67 cal betrug. Bei der Eichung mit 200 ccm Wasserfüllung wurde ein Kupferstück von 88.77 g Gewicht und 8.31 cal Kapazität benutzt. Die folgende Tabelle gibt ein Bild der Eichungsresultate.

Füllung des Kalorimeters	Anfangs- u. Endtemp. d. Bombe, °		Entspr. Kalorien	Anfangs- und Endtemp. des Kalorimeters, °		Erhöhg. d. Kal.-metert., °	Erhöhg. pro Kalorie, °	Mittel °
150 ccm Tol.	77.48	18.84	273.8	15.068	18.891	3.823	0.013971	
	77.41	19.85	268.7	16.141	19.904	3.763	0.014000	0.013979
	77.42	19.01	272.7	15.233	19.042	3.809	0.013967	
200 ccm Tol.	99.10	19.30	372.6	15.185	19.347	4.162	0.011171	0.011158
	99.09	19.68	370.8	15.601	19.733	4.132	0.011145	
150 ccm	99.30	18.32	378.1	16.173	18.368	2.195	0.005805	0.005798
Wasser	99.11	17.93	379.0	15.786	17.980	2.194	0.005790	
175 ccm	141.01	18.82	570.6	15.832	18.822	2.990	0.005239	0.005245
Wasser	144.69	18.61	588.8	15.514	18.606	3.092	0.005251	
200 ccm	99.04	18.15	672.2	15.176	18.201	3.025	0.004500	0.004507
Wasser	99.08	18.15	672.5	15.166	18.202	3.036	0.004514	

Bestimmung der latenten Schmelzwärme einzelner Hydrate.

1. Magnesiumchlorid, $MgCl_2.6H_2O$.

Kristallisiertes Magnesiumchlorid vom Schmelzpunkt 116.7° wurde über Tetrahydrat getrocknet. Das Salz wurde durch Überführung in das Sulfat analysiert:

Abgewogen:	I 0.8695 g Chlorid	II 0.9230 g
Erhalten:	0.5132 g Sulfat	0.5436 g
	53.31% H_2O	53.41% H_2O.

Das reine Hexahydrat hat 53.16% Wasser.

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme in festem Zustande wurden 5.2515 g Salz in einer Messingbombe mit dem Wasserwert 2.3142 auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes erhitzt und seine Wärmeabgabe in dem mit 150 ccm Toluol gefüllten Kalorimeter gemessen:

Anfangs- und Endtemperatur der Bombe in °		Anfangs- und Endtemperatur des Kalorimeters in °		Kalorien	Verbrauch der Bombe	Verbrauch des Salzes	Spezif. Wärme
70.63	19.22	16.060	19.215	221.5	119.0	102.5	0.3796
68.52	18.89	15.845	18.885	213.4	114.85	98.55	0.3781

Aus dem Kopp-Neumann schen Gesetze ergab sich der Wert 0.3688.

Die Bestimmung der spezifischen Wärme des flüssigen Salzes und der Schmelzwärme geschah bei Versuch I und II mit derselben Salzmenge, bei III und IV waren 5.564 g Salz eingefüllt. Der Wasserwert der Bombe betrug bei dieser letzten Bestimmung 2.3123. Das Kalorimeter war mit 175 ccm Wasser gefüllt.

In den folgenden Tabellen ist unter *a* und *b* die Anfangs- und Endtemperatur der Bombe, unter *c* und *d* die Anfangs- und Endtemperatur des Kalorimeters eingetragen. Spalte *e* gibt die Temperaturerhöhung des Kalorimeters und *f* die daraus folgende Anzahl der zugesetzten Kalorien an. *g* und *h* sind die von der Bombe, bzw. dem Salz abgegebenen Kalorien. In der letzten Spalte ist unter *i* die Wärmemenge eingetragen, die 1 g des Salzes abgegeben hat.

	a in °	*b* in °	*c* in °	*d* in °	*e* in °	*f*	*g*	*h*	*i*
I	128.66	19.41	15.804	19.413	3.609	688.05	252.82	435.2	82.87
II	129.67	19.47	15.826	19.465	3.639	693.77	255.02	438.7	83.54
III	117.95	19.00	15.530	19.004	3.474	662.31	228.81	433.5	77.91
IV	117.65	18.97	15.506	18.970	3.464	660.40	228.18	432.2	77.68

Die spezifische Wärme des flüssigen Salzes ergibt sich hieraus zu 0.4911, die Schmelzwärme im Mittel zu 41.2 cal.

2. Nickelnitrat, $Ni(NO_3)_2 . 6H_2O$.

Analyse des Salzes:

Abgewogen: 0.9054 g Nitrat

Durch Glühen: 0.2325 g NiO = 25.68%.

Reines Hexahydrat enthält 25.69% NiO.

Der Schmelzpunkt des Salzes ist 56.7°, seine spezifische Wärme nach Kopp-Neumann 0.3402.

7.4874 g Salz wurden in der Silberbombe eingeschlossen und durch Dämpfe von Methylalkohol bzw. Wasser erwärmt. Das Kalorimeter war mit 150 ccm Wasser gefüllt.

a in °	*b* in °	*c* in °	*d* in °	*e* in °	*f*	*g*	*h*	*i*
98.66	19.67	15.568	19.720	4.152	716.1	200.9	515.2	68.81
99.07	19.31	15.169	19.356	4.187	722.1	202.8	519.3	69.36
64.31	18.52	15.584	18.566	2.982	514.3	116.4	397.9	53.14
64.32	18.80	15.890	18.852	2.962	510.9	115.8	395.1	52.77

Die spezifische Wärme des flüssigen Salzes ergibt sich daraus im Mittel zu 0.4745, die latente Schmelzwärme zu 36.4 cal.

3. Kobaltnitrat, $Co(NO_3)_2 . 6H_2O$.

Zur Analyse wurde das Salz durch Abrauchen mit Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt.

Nitrat: 1.2304 g

Sulfat: 0.6434 g = 25.87% CoO.

Theoretisch entsprechen dem Hexahydrat 25.76% CoO.

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme des festen Salzes wurden 7.5202 g in die Bombe gefüllt, und durch Schwefelkohlenstoffdämpfe geheizt:

a in °	*b* in °	*c* in °	*d* in °	*e* in °	*f*	*g*	*h*	*i*
45.03	18.46	16.693	18.510	1.817	130.0	57.2	72.8	9.68
45.40	18.68	16.862	18.726	1.864	133.3	57.5	76.8	10.21

Die spezifische Wärme des festen Salzes ergab sich daraus im Mittel zu 0.3733. Nach dem Neumann-Koppschen Gesetz berechnet sich der Wert 0.3400.

Zur Bestimmung der Schmelzwärme wurden 7.1898 g Salz in die Bombe gefüllt, durch Methylalkohol bzw. Wasserdämpfe geheizt, und im Kalorimeter mit 150 ccm Wasserfüllung abgekühlt.

a in °	*b* in °	*c* in °	*d* in °	*e* in °	*f*	*g*	*h*	*i*
99.25	18.93	15.101	18.979	3.878	668.85	204.26	464.6	64.62
98.80	19.07	15.272	19.107	3.835	661.45	202.76	458.7	63.80
63.68	18.15	15.578	18.202	2.624	452.22	115.80	336.4	46.80
63.78	18.47	15 903	18.519	2.616	451.21	115.23	336.0	46.73

Für das flüssige Salz ergibt sich daraus eine spezifische Wärme 0.5007. Die Schmelzwärme beträgt im Mittel 30.2 cal.

4. Mangannitrat, $Mn(NO_3)_2.6H_2O$.

Mangancarbonat wurde in Salpetersäure gelöst. Aus der Lösung schied sich das Salz in rötlichen Kristallen ab. Schmelzpunkt: 25.8°. Zur Analyse wurde das Salz in Sulfat übergeführt:

Nitrat:	I. 0.6835 g	II. 0.8406 g
Sulfat:	0.3556 g	0.4426 g
	18.94% Mn	18.72% Mn.

Dem reinen Hexahydrat entsprechen 19.16% Mangan.

Bei Versuch I wurden 7.4908 g, bei II und III 7.4516 g Salz durch Acetondämpfe erhitzt. Bei I war das Kalorimeter mit 150 ccm Wasser, bei II und III mit 150 ccm Toluol gefüllt.

	a in °	*b* in °	*c* in °	*d* in °	*e* in °	*f*	*g*	*h*	*i*
I	56.34	17.60	15.172	17.646	2.474	426.7	96.80	329.90	44.04
II	57.75	19.30	16.338	19.346	3.008	215.2	96.10	119.10	15.98
III	57.43	18.97	18.021	19.015	2.994	214.6	96.11	118.49	15.90

Da in Versuch II und III die Substanz infolge zu geringer Unterkühlung flüssig blieb, konnte aus diesen beiden Versuchen die spezifische Wärme des flüssigen Salzes direkt bestimmt werden. Sie betrug 0.4156, bzw. 0.4137, im Mittel 0.4146.

Um eine Kontrolle für die Bestimmung I zu haben, wurde das Kalorimeter auf tiefere Temperatur gebracht. Die Messungen wurden dabei mit einem Beckmannthermometer gemacht. Die dadurch geänderte Kapazität des Kalorimeters ergab sich durch eine Eichbestimmung zu 0.005914° pro zugesetzte Kalorie.

a in °	*b* in °	*c* in °	*d* in °	*e* in °	*f*	*g*	*h*	*i*
57.85	12.66	3.896	1.165	2.731	461.8	112.9	348.9	46 82

Die spezifische Wärme des festen Salzes wurde zu 0.3450 berechnet. Demnach ist die latente Schmelzwärme nach der letzten Bestimmung 29.1, nach I 28.6, im Mittel 28.8 cal.

5. Zinknitrat, $Zn(NO_3)_2 . 6H_2O$.

Das Salz, das durch Auflösen von Zinkcarbonat in Salpetersäure erhalten wurde, wurde kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

Nitrat: 1.0000 g
Oxyd: 0.2708 g = 21.75% Zn.

Dem reinen Hexahydrat entsprechen 21.98% Zink. Das Salz schmilzt bei 36.4°. Wenn das Salz längere Zeit auf einer Temperatur von 57° gehalten wurde, so bildete sich basisches Salz, was sich durch Verminderung der Wärmekapazität äußerte. Es wurde deshalb bei dieser Temperatur nur eine Bestimmung ausgeführt, die wahrscheinlich etwas zu hoch ist. Die Schmelze bei 40° zeigte auch bei längerem Stehen kein Auftreten von basischem Salz.

Die Bombe war gefüllt mit 7.5370 g Salz. Das Kalorimeter enthielt 150 ccm Wasser.

a in °	*b* in °	*c* in °	*d* in °	*e* in °	*f*	*g*	*h*	*i*
57.41	18.42	15.827	18.473	2.646	446.4	87.7	368.7	48.92
44.40	17.36	15.269	17.409	2.140	369.1	60.9	308.2	40.89
41.15	17.22	15.213	17.271	2.058	354.9	53.8	301.1	39.95

Die spezifische Wärme in festem Zustande ergibt sich zu 0.3188, für das flüssige Salz ist sie 0.538.[1] Die latente Schmelzwärme beträgt danach 31.0 cal.

6. Cadmiumnitrat, $Cd(NO_3)_2 . 4H_2O$.

Das Salz wurde mehrere Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Es zeigte aber auch dann noch etwa 0.6% Wasser zuviel.

Nitrat:	I 1.3960 g	II 1.6972 g
Sulfat:	0.9258 g	1.1266 g
	35.75% Cd	35.79% Cd.

Dem reinen Tetrahydrat entsprechen 36.4% Cd.

Das Salz ist sehr hygroskopisch und zerfließt an der Luft in wenigen Minuten.

Die spezifische Wärme des festen Salzes berechnet sich zu 0.2610, sein Schmelzpunkt ist 59.5°.

Bei Versuch I und II wurden 8.5907 g, bei III und IV 8.2075 g Salz in der Bombe eingeschlossen und durch Methyl- bzw. Äthyl-

[1] Dieser Wert ist aus den oben angegebenen Gründen unsicher.

alkohol gewärmt. Im Kalorimeter befanden sich 150 ccm Wasser.

	a in °	*b* in °	*c* in °	*d* in °	*e* in °	*f*	*g*	*h*	*i*
I	63.45	18.35	15.994	18.402	2.458	424.0	101.5	322.5	37.54
II	63.88	17.59	15.153	17.644	2.491	429.6	104.1	325.5	37.89
III	77.23	18.20	15.445	18.246	2.801	483.1	132.8	350.3	42.68
IV	77.22	18.46	15.713	18.512	2.799	482.7	132.2	350.5	42.71

Die spezifische Wärme des flüssigen Salzes ist danach 0.3759. Die latente Schmelzwärme beträgt 25.3 cal.

7. Magnesiumnitrat, $Mg(NO_3)_2.6H_2O$.

Magnesiumcarbonat wurde in Salpetersäure gelöst. Das erhaltene Nitrat wurde dann kurze Zeit über Chlorcalcium getrocknet und analysiert.

Nitrat: 1.0282 g
Sulfat: 0.4702 g = 9.23% Mg.

Dem reinen Hexahydrat entspricht ein Magnesiumgehalt von 9.49%.

Die spezifische Wärme des festen Salzes berechnet sich zu 0.3867, sein Schmelzpunkt liegt bei 90.0°. Die Bombe, die mit 6.0366 g Substanz gefüllt war, wurde bei Versuch I und II mit Wasserdämpfen erhitzt. Um noch höhere Temperaturen zu erhalten, wurde das Erhitzungsgefäß der Bombe mit Toluol gefüllt und von innen elektrisch geheizt. Das Kalorimeter war mit 150 ccm Wasser gefüllt.

	a in °	*b* in °	*c* in °	*d* in °	*e* in °	*f*	*g*	*h*	*i*
I	98.62	18.88	18.932	15.470	3.462	597.1	174.7	422.4	69.97
II	98.78	19.40	19.449	15.970	3.479	600.9	173.9	426.1	70 59
III	109.10	19.47	19.522	15.742	3.780	652.0	196.4	455.6	75.48
IV	109.49	19 62	19.667	15.855	3.812	657.4	196.9	460.5	76.29

Die spezifische Wärme des flüssigen Salzes ergibt sich daraus im Mittel zu 0.5419.

Die latente Schmelzwärme beträgt 38.2 cal pro Gramm.

8. Kupfernitrat, $Cu(NO_3)_2.6H_2O$.

Das Salz wurde bei 0° umkristallisiert und kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse:

Nitrat: 0.6174 g
Oxyd: 0.1650 g = 26.72% Cu.

Dem reinen Hexahydrat entsprechen 26.92% CuO.

Die spezifische Wärme des festen Salzes ist nach Kopp 0.3356, sein Schmelzpunkt liegt bei 24.4°.

Die Bombe war mit 7.1758 g Salz gefüllt und wurde durch Äther- und Methylalkoholdämpfe geheizt. Bei den beiden letzten Bestimmungen blieb das Salz im Kalorimeter flüssig, so daß sich daraus direkt die spezifische Wärme des flüssigen Salzes ergab. Das Kalorimeter war bei Versuch I und II mit 150 ccm Toluol, bei III und IV mit 150 ccm Wasser gefüllt.

	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*	*i*
I	34.24	19.84	19 890	15.880	4.010	286.8	31.0	255 8	35.7
II	34.21	19.77	19.824	15.825	4.000	286.1	31.1	255.0	35.5
III	62.81	16.76	16.805	15 318	1.487	256.5	99.1	157.4	35.9
IV	63.03	17.34	17.388	15.906	1.482	255.6	98.2	157.4	35.9

Die spezifische Wärme des flüssigen Salzes ist im Mittel 0.4785. Die Schmelzwärme beträgt 29.4 cal.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Unter w ist die latente Schmelzwärme und unter g die aus den Löslichkeitskurven berechnete Wärmetönung eingetragen. In der Kolumne l steht die Lösungswärme[1], die letzte Kolumne enthält die Verdünnungswärme $v = l - w$.

Tabelle 3.

Salz	w	l	g	v
$Mg(NO_3)_2 . 6H_2O$	− 38.2	− 16.4	− 66.3	+ 21.8
$Mn(NO_3)_2 . 6H_2O$	− 28.8	− 21.6	− 82.0	+ 7.2
$Zn(NO_3)_2 . 6H_2O$	− 31.0	− 19.5	− 69.1	+ 11.5
$Co(NO_3)_2 . 6H_2O$	− 30.24	− 17.1	− 86.3	+ 13.14
$Ni(NO_3)_2 . 6H_2O$	− 36.43	− 25.8	− 76.2	+ 10.63
$Cu(NO_3)_2 . 6H_2O$	− 29.4	− 36.2	− 86.3	− 6.8
$Cd(NO_3)_2 . 4H_2O$	− 25.3	− 14.5	− 57.0	+ 10.8
$CaCl_2 . 6H_2O$	− 40.7[2]	− 19.1	− 62.9	+ 21.6
$MgCl_2 . 6H_2O$	− 41.2	+ 14.7	− 23.96	+ 55.9

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß die latente Schmelzwärme sich dem Werte für die Gesamtschmelzwärme nähert, in allen Fällen aber kleiner bleibt, nur bei Magnesiumchlorid ist sie größer; hier ist auch, wie zu erwarten, die Lösungswärme positiv, während sie in allen anderen Fällen negativ ist. Die Differenz zwischen den kalorimetrisch gemessenen und den aus dem Verlauf der Löslichkeitskurven berechneten Wärmegrößen wäre z. B. erklärt, wenn man

[1] Aus Landolt Börnstein Meyerhoffer Tabellen. 3. Auflage, Berlin 1905.

[2] Person, *Ann. chim. phys.* 3 (1849), 27, 252, 259.

dem Wasser in der wässrigen Lösung nicht die einfache, sondern etwa die doppelte Molekulargröße zuschreibt.

Nach NERNST[1] kann man aus der Differenz der spezifischen Wärmen und der Schmelzwärme den Schmelzpunkt einer Verbindung in vielen Fällen annähernd berechnen. In den hier untersuchten Fällen erhält man eine recht brauchbare Übereinstimmung,[2] wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Tabelle 4.

Salz	t_2	$-w$	$\frac{M \cdot w}{T}$	s_f	nach KOPP s_a	nach NERNST s_a
$MgCl_2 . 6H_2O$.	116	41.2	21.5	0.4911	0.3688	0.3852
$Ni(NO_3)_2 . 6H_2O$	57	36.4	32.1	0.4745	0.3402	0.3641
$Co(NO_3)_2 . 6H_2O$	57	30.2	26.7	0.5007	0.3400	0.4091
$Mn(NO_3)_2 . 6H_2O$	28	28.8	27.5	0.4145	0.3450	0.3188
$Zn(NO_3)_2 . 6H_2O$	36.4	31.0	29.8	(0.5380)	0.3333	(0.4376)
$Cd(NO_3)_2 . 4H_2O$	59.5	25.3	23.4	0.3759	0.2610	0.2998
$Mg(NO_3)_2 . 6H_2O$	90	38.2	27.6	(0.5419)	0.3867	(0.4342)
$Cu(NO_3)_2 . 6H_2O$	24	29.4	29.3	0.4785	0.3356	0.3795
$CaCl_2 . 6H_2O$.	29	40.7	28.0			

In der letzten Spalte dieser Tabelle ist die spezifische Wärme des festen Salzes aus der spezifischen Wärme in flüssigem Zustand, der Schmelzwärme und der Schmelztemperatur nach der NERNSTschen Formel $(s_f - s_a) \cdot T = -w$ berechnet. Sie stimmt mit der nach dem KOPP-NEUMANNschen Gesetz berechneten Wärme annähernd überein, wobei für Kristallwasser die Molekularwärme 9.3,[3] für Sauerstoff 4.0 und die anderen Elemente 6.4 eingesetzt wurde. Da sich diese Bestimmungen auf Temperaturen von 30—120° beziehen, so ist gewiß, daß die hier eingesetzten Molekularwärmen etwas zu klein sind, daß also die wahre spezifische Wärme in festem Zustande in Wirklichkeit höher liegt als die nach dem KOPP-NEUMANNschen Gesetze berechneten, wie es auch der nach der NERNSTschen Formel gefundene Wert tut. In zwei Fällen wurde die spezifische Wärme in festem Zustande auch experimentell ermittelt. Auch hier zeigte

[1] NERNST, Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 737.

[2] Die spezifischen Wärmen der flüssigen Salze sind nur grobe Annäherungen, da bei der Messung der auf sie entfallende Wärmebetrag nur einen kleinen Teil der gesamten, freiwerdenden Wärme betrug.

[3] NERNST, Sitzungsber. der k. preuß. Akad. d. Wissenschaften. Phys.-Math. Klasse 52 (1906), 7.

sich, daß die so gefundenen Werte etwas höher lagen als die berechneten.

Tabelle 5.

Salz	s_a gemessen	s_a nach Kopp
$MgCl_2 . 6H_2O$	0.3800	0.3688
$Co(NO_3)_2 . 6H_2O$	0.3733	0.3402

Bemerkenswert ist, daß der Quotient aus molekularer Schmelzwärme $M \cdot w$ und absoluter Schmelztemperatur, wie die 4. Spalte in Tab. 4 zeigt, annähernd eine Konstante ist.

Die der Troutonschen und der Le Chatelier-Forcrandschen Regel analoge Waldensche Regel[1] findet sich also bestätigt und zeigt, daß bei analogen Vorgängen in chemisch nahe verwandten Stoffen der Quotient von Wärmetönung und absoluter Temperatur etwa den gleichen Wert hat. Es sind in neuerer Zeit mehrere Versuche gemacht worden, die Abweichungen von den ersten beiden oben erwähnten Regeln zu erklären, und nachzuweisen, daß auch diese Abweichungen einfachen Gesetzmäßigkeiten folgen;[2] es dürfte lohnend erscheinen, diese Betrachtungen auch auf die beim Schmelzpunkt herrschenden Regelmäßigkeiten auszudehnen.

Zusammenfassung.

Zeichnet man das Löslichkeitsdiagramm von Säuren, Basen und Salzen, die in festem Zustande ein oder mehrere Hydrate bilden, in der Weise auf, daß man als Abszisse die Anzahl Mole Wasser, die in der gesättigten Lösung auf ein Mol wasserfreies Salz vorhanden sind, und als Ordinate die Temperatur wählt, so erhält man ein Diagramm, aus dem man die folgenden Gesetzmäßigkeiten ableiten kann.

Die Scheitelpunkte der Löslichkeitskurven befinden sich an den Punkten, an denen die Zusammensetzung der Lösung und der aus ihr auskristallisierenden festen Phase identisch ist. Von diesen Punkten aus fällt die Löslichkeitskurve nach beiden Seiten ab, in zunächst gekrümmten, später aber über ein weites Temperaturintervall nahezu gerade verlaufenden Linien.

[1] Walden, *Z. f. Elektrochemie* **14** (1908), 713.

[2] Nernst, Göttinger Nachrichten (1906), Heft 1 und Arrhenius, Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobel-Institut (1911), II, 8.

Dieser Verlauf zeigt an, daß im kongruenten Schmelzpunkt die Lösung das gleiche Hydrat enthält, das bei diesem Punkt in fester Form auskristallisiert. Wäre das Hydrat in der Lösung unzersetzt, so würden die Löslichkeitskurven als 2 Gerade vom Schmelzpunkt des Hydrats aus nach beiden Seiten symmetrisch abfallen, da durch Zusatz von 1 Mol wasserfreien Salzes, bzw. eines wasserärmeren Hydrats oder einem Mol Wasser, bzw. eines wasserreicheren Hydrats die gleiche Gefrierpunktserniedrigung hervorgerufen würde. Daraus, daß die Kurven aber keine Geraden sondern gekrümmte Linien sind, die erst in ihrem späteren Verlauf zu Geraden werden, kann man entnehmen, daß die Hydrate in der Lösung zum Teil dissoziiert sind. Aus dem Grade der Krümmung und dem Endverlauf der Löslichkeitskurven kann man unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen den Dissoziationsgrad der Hydrate in der Lösung annähernd berechnen. So wurden die folgenden Dissoziationsgrade gefunden.

Tabelle 6.

Gleichgewicht	Dissoziationsgrad
$Mg(NO_3)_2 . 6H_2O \rightleftharpoons Mg(NO_3)_2 . 3H_2O + 3H_2O$	11%
$Mn(NO_3)_2 . 6H_2O \rightleftharpoons Mn(NO_3)_2 . 3H_2O + 3H_2O$	9
$Zn(NO_3)_2 . 6H_2O \rightleftharpoons Mn(NO_3)_2 . 3H_2O + 3H_2O$	19
$Co(NO_3)_2 . 6H_2O \rightleftharpoons Co(NO_3)_2 . 3H_2O + 3H_2O$	13
$Ni(NO_3)_2 . 6H_2O \rightleftharpoons Ni(NO_3)_2 . 3H_2O + 3H_2O$	8
$CaCl_2 . 2H_2O \rightleftharpoons CaCl_2 . H_2O + H_2O$	14

Man sieht hieraus, daß in diesen 50—60%igen wässerigen Lösungen die Hauptmenge des gelösten Stoffes als Hydrat und nur wenig Lösungsmittel in freiem Zustande vorhanden ist.

Für verschiedene Nitrate und Chloride wurde die latente Schmelzwärme kalorimetrisch gemessen uud mit der aus dem Verlauf der Löslichkeitskurven berechneten verglichen. Letztere fällt zu groß aus, was man z. B. durch die Annahme, daß das Wasser etwa bimolekular ist, erklären kann.

Die kalorimetrischen Bestimmungen ergaben, daß für die untersuchten Beispiele die Waldensche Regel, daß der Quotient aus molekularer Schmelzwärme und absoluter Schmelztemperatur eine Konstante ist, annähernd gilt.

An den Resultaten wurde ferner die Nernstsche Näherungsformel

$$(s_f - s_a) \cdot T = -w$$

geprüft. Innerhalb der Grenzen, die durch die Ungenauigkeit der

Bestimmung der spezifischen Wärme des flüssigen Salzes gesetzt waren, fand sich auch dieses Annäherungsgesetz bestätigt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut (naturwissenschaftlich-mathematischen Abteilung) der Universität Freiburg ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. L. Gattermann für das mir stets bewiesene Wohlwollen zu danken.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. E. H. Riesenfeld für die Anregung zu dieser Arbeit und die liebenswürdige Unterstützung bei ihrer Ausführung.

Freiburg, im Februar 1913.

Carl Milchsack.